537.85
R91
REMOTE STORAGE

Über

Reaktions-Beschleunigungen und -Hemmungen

bei

elektrischen Reduktionen und Oxydationen.

Von der technischen Hochschule Fridericiana

zu Karlsruhe

genehmigte

Dissertation.

Zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Rudolf Russ,

Diplom-Ingenieur aus Prag.

Referent: Prof. Dr. **M. Le Blanc.**

Korreferent: Geh. Hofrat Prof. Dr. **H. Bunte.**

Mit 11 Figuren im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1903.

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY

Zei BOOK CLASS VOLUME Heft.

REMOTE STORAGE

REMOTE STORAGE

Einleitung[1]).

Seit geraumer Zeit lenkt der auffallende Umstand die Aufmerksamkeit auf sich, dass die Art des Verlaufes von elektrischen Reduktionsvorgängen in hohem Masse von dem Materiale der Kathode sich abhängig erweist. Man weiss, dass Reduktionsvorgänge, die bei Verwendung bestimmter Metallelektroden glatt verlaufen, an andern Elektroden sich kaum vollziehen. Die elektrische Reduktion des Chlorats in neutraler[2]) und saurer[3]) Lösung, die des Indigo[4]), des Kaffeïns[5]), sowie anderer Ketone sind Fälle dieser Art.

Anderseits führt die Reduktion an verschiedenen Metallen zu verschiedenen Reduktionsstufen desselben Depolarisators. So lieferten das

---

[1]) Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit boten mir Beobachtungen, die im Verlaufe längerer gemeinsamer Arbeiten mit meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Haber, unser Interesse erregt hatten. Durch äussere Umstände hat sich die Veröffentlichung dieser unserer, der vorliegenden Arbeit vorangegangenen Untersuchungen bisher verzögert. Über dieselben wird demnächst berichtet werden.

Herzlichen Dank möchte ich dem Vorstande des chemisch-technischen Institutes der technischen Hochschule Karlsruhe, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte, und im besondern Herrn Prof. Dr. F. Haber für das freundliche Entgegenkommen und Interesse aussprechen, dessen ich mich bei Ausführung dieser Arbeit im genannten Institute erfreute.

[2]) Förster, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 386 (1897).

[3]) Voege, The Journ. of physic. Chem. **3**, 577 (1899).

[4]) Binz, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 5 und 103 (1893). — Binz und Hagenbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 261 (1899). — Binz und Rung, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 409.

[5]) Tafel, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 187 (1900). — Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 604 (1902). — Tafel und Schmitz, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 281 (1902).

p 13735

Nitrobenzol[1]), die Salpetersäure[2]) je nach dem Elektrodenmateriale verschiedene Produkte in verschiedenem Verhältnisse.

Von ebenfalls erheblichem Einflusse erweist sich die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden[3]). Platiniertes und blankes Platin, gewalztes und galvanisch niedergeschlagenes Metall wirken häufig sehr verschieden.

Früher als diese Wirkungen des Elektrodenmaterials auf den Verlauf von Reduktionsprozessen ist eine ähnliche Rolle bekannt geworden, die Beschaffenheit und Natur der Elektroden auf den Prozess der elektrolytischen Wasserzersetzung ausüben.

Seit der Entdeckung des Phänomens der galvanischen Polarisation vor nunmehr hundert Jahren durch Gautherot und Richter ist in überaus zahlreichen Untersuchungen die Polarisierbarkeit verschiedenster Metalle in Säure- und Alkalilösungen studiert worden[4]). Vor zehn Jahren hat Le Blanc[5]) den Begriff des Zersetzungspunktes definiert und gezeigt, dass an blanken Platin- und ähnlich an Goldelektroden dieser Wert bedeutend höher liegt als an platinierten Elektroden. Roszkowski[6]) mass die kathodischen Einzelpotentiale von Platin- und Silberelektroden, sowie mehrerer Amalgame, und fand, dass an glatten und scharf bearbeiteten Flächen die Polarisation eine erheblich höhere ist als an matten oder schwammigen. Dem Umstande der geringen Polarisierbarkeit an platinierten Flächen verdankt bekanntlich auch das Smeesche Element seine Wirksamkeit.

Vergleichende Versuche über das Elektrodenpotential, bei dem die Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung an verschiedenen Metallen einen bestimmten Grad, nämlich den der sichtbaren Gasblasenbildung erreicht, stellte Caspari[7]) an.

---

[1]) Elbs, Chemiker-Zeitung **17**, 209 (1895). — Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 473 (1895). — Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 430 (1897). — Elbs und Silbermann, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 589 (1900). — Böhringer & Söhne, D. R. P. 116942 (1900); 117007. 121835. 123813 (1901); 127815. 130742 (1902). — Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 380. — Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 768 (1901). — Eine zusammenfassende Besprechung gibt Löb, Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie **1**, 112 (1902).

[2]) Ulsch, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 546 (1897). — Tafel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 289 (1902).

[3]) Vergl. besonders E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1 (1900), sowie Tafel, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 187 (1900).

[4]) Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich in Wiedemanns Lehre von der Elektrizität (2. Aufl.) II. Band.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 299 (1891) und **12**, 333 (1893). [6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 267 u. 305 (1894). [7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 89 (1899).

Er bezeichnete den Unterschied zwischen dem beobachteten Potential und dem einer reversiblen Wasserstoff-, resp. Sauerstoffelektrode als Überspannung des betreffenden Metalls gegenüber der Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung. Diese Überspannung ist eine sehr verschiedene und war am stärksten an gewissen unedlen Metallen und am Quecksilber. E. Müller[1]) hat ähnliche Unterschiede konstatieren können. Später hat Coehn[2]) die Casparischen Versuche wiederholt und erweitert.

Alle genannten Erscheinungen lassen erkennen, dass die Natur des Elektrodenmetalls bestimmend für die Höhe des Widerstandes ist, der sich dem Stromdurchtritte, also auch dem Ablaufe der Reaktion entgegenstellt, die mit diesem verknüpft ist.

Die Hemmung des Entstehens von Wasserstoff und Sauerstoff in Bläschenform ist meist aus dem Widerstande kapillarer Kräfte zu erklären versucht worden, die, wie in der ähnlichen Erscheinung des Siedeverzugs beim Entstehen der ersten Bläschen zu überwinden sind. Indes reicht diese Erklärung, wie Luggin[3]) gezeigt hat, für die Deutung der mehrere Zehntel Volt betragenden Überspannungen nicht aus. Anderseits schreibt man dem platinierten Platin eine in seinem hohen Lösungsvermögen für Wasserstoff begründete vermittelnde Rolle für die ungehemmte Entwicklung dieses Gases zu[4]).

Die Beeinflussung der Reduktionsprozesse durch das Elektrodenmaterial wird überwiegend als durch katalytische Wirkungen bedingt angesehen. Elbs[5]), später Binz[6]), suchten eine Erklärung in der Zwischenschiebung einer direkten Reduktion durch das Elektrodenmetall, eine Ansicht, die auch dem Wortlaute der Böhringerschen Patente[7]) zu Grunde liegt. Haber[8]) nimmt an, dass die „Reduktionsenergie“ von dem Potentiale der Elektrode abhängt, welch letzteres an verschiedenen Metallen verschieden hohe Werte erreichen kann. Diese Auffassung hat insofern eine experimentelle Grundlage, als es Haber[9]) gelungen ist, zu zeigen, dass bei der Nitrobenzolreduktion an der gleichen Elektrode bei verschiedenen konstant erhaltenen Potentialwerten verschiedene

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 609 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 700 (1895).
[4]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (2. Aufl.) 1900, 232.
[5]) Loc. cit. [6]) Loc. cit.
[7]) Loc. cit.; vergl. ferner Chilesotti, loc. cit.
[8]) Grundriss der technischen Elektrochemie 1898, 431 und 524.
[9]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506 (1898).

Produkte erhalten werden können. Einen ähnlichen Standpunkt vertritt auch Bodländer in seiner Abhandlung: „Über langsame Verbrennung“[1]). E. Müller[2]), der die Wirkung des Elektrodenmaterials bei der kathodischen Polarisation an einer grössern Reihe anorganischer Salze (Jodate, Bromate, Chlorate, Nitrate, Bichromat), ferner an der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, dem Hydrazin und Hydroxylamin studierte, erklärt die „Überspannung“ bei der Wasserstoffentwicklung aus einer Verzögerung der Wasserstoffmolekülbildung[3]) durch das Elektrodenmetall, das auch eine analoge Wirkung bei der elektrischen Reduktion ausüben könne. Daher träten auch bei dieser „Überspannungen“ auf, die sich darin äussern, dass erst bei einem bestimmten Potentialwerte ein „merklicher“ Strom durch den Elektrolyten geht. Daneben nimmt Müller noch einen spezifischen katalytischen Einfluss der Metalle auf bestimmte Reduktionen an, vermögedessen an einem Metalle bei niederer Spannung eine weitergehende Reduktion als an einem andern bei höherer Spannung stattfinden könne. Tafel[4]) sucht die Erklärung für den Umstand, dass Kaffeïn und andere Ketone speziell an Blei- und Quecksilberkathoden reduziert werden können, darin, dass an solchen die Entstehung der Wasserstoffmolekel aus den Wasserstoffionen und daher die Wasserstoffgasbildung gehemmt sei. Anderseits vermöchten die Wasserstoffionen direkt den Depolarisator zu reduzieren; durch erstern Umstand würde diese Reduktion bei höherm Potentiale stattfinden können und daher mit höherer „Reduktionsenergie“ verlaufen.

Das Studium des eigenartigen Einflusses, welchen das Elektrodenmaterial bei Reduktionsreaktionen auf die Höhe der Polarisation der Elektrode einerseits, auf den Ablauf der Reaktion an derselben anderseits auszuüben vermag, war dadurch erschwert, dass die Beziehungen, welche Höhe der Polarisation und Geschwindigkeit des Elektrodenvorganges verknüpfen, nur in einem einzigen Falle untersucht waren. Es war dies die Reduktion des Nitrobenzols, deren Studium Haber[5]) zur Auffindung einer Theorie der elektrischen Reduktion führte.

Seither konnten Haber und Russ[6]) in Erweiterung der Haber-

---

[1]) Ahrens' Sammlung chemisch-technischer Vorträge III, 432.

[2]) Loc. cit.

[3]) Diese Möglichkeit ist auch schon früher gelegentlich der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft 1899 von Ostwald berührt worden. Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 40.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 187 (1900).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 194 (1900).

[6]) Vergl. Anmerkg. S. 3.

schen Untersuchungen analoge Beziehungen an andern Reaktionen experimentell feststellen.

Diese Versuche zeigten in unzweideutiger Weise das Vorhandensein einer weitgehend gültigen, logarithmischen Beziehung, welche das Elektrodenpotential mit der Stromstärke, d. i. der Reaktionsgeschwindigkeit, und mit der Konzentration des Depolarisators verknüpft und den Reduktions-, bezw. Oxydationsvorgang an der Elektrode dynamisch vollständig bestimmt.

Es war ausser Zweifel, dass Änderungen im Reaktionsverlaufe in Änderungen der Strompotentialkurven zum Ausdrucke gelangen mussten.

Dies veranlasste mich, der interessanten und auch technisch wichtigen Frage über den spezifischen Einfluss des Elektrodenmaterials auf Reduktionsvorgänge näher zu treten.

Die Versuche, die ich zu dem Zwecke zunächst mit dem vielseitig untersuchten Nitrobenzol als Depolarisator vornahm, liessen bald erkennen, dass es nicht die Natur des Elektrodenmaterials allein ist, welche auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch auf die Polarisation der Elektrode bestimmend zu wirken vermag.

In überraschendem Masse spielt hier noch ein anderer Faktor, die Vergangenheit der Elektrode, eine Rolle, insofern, als man durch geeignete Vorbehandlung der Elektrode mit höhern Strömen dieselbe in einen „aktivern“ Zustand zu versetzen vermag. Ich konnte so die Reaktionsgeschwindigkeit in manchen Fällen auf das mehr als 25fache ihrer ursprünglichen Grösse steigern oder entsprechend das Potential herabdrücken.

Frühere Versuche, am Natriumhypochlorit die von Haber, sowie Haber und Russ an andern Depolarisatoren festgestellten Beziehungen zu prüfen, hatten an diesem Materiale eine derartige Unbeständigkeit der Potentialwerte ergeben, dass auf sichere Messungen anscheinend verzichtet werden musste. Die Auffindung jener eigenartigen Wirkung der Vergangenheit der Elektrode löste dieses Rätsel insofern, als sich ergab, dass jene Wirkung bei verschiedenen Depolarisatoren — und verschiedenen Metallen — verschieden stark aufzutreten vermag und speziell beim Hypochlorit in ausserordentlicher Weise in Erscheinung tritt. Es gelang dann durch geeignete Vorbehandlung der Elektrode — wenn auch nur auf kurze Zeit — genügende Konstanz des Elektrodenzustandes zu erreichen und Messungen auszuführen, die analoge Beziehungen, wie an den andern Depolarisatoren erkennen liessen und die messende Verfolgung der Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit in gleicher Weise gestatteten.

Diese Änderungen, die einerseits durch spezifische Wirkung des Elektrodenmaterials, anderseits durch den eben erwähnten Einfluss zu stande kommen, studierte ich ausser an den genannten Depolarisatoren Nitrobenzol und Natriumhypochlorit noch an Paranitrophenol, sowie an Chinhydron.

Allgemeiner Teil.

Die Geschwindigkeit elektrolytischer Zersetzungs-, sowie Reduktions- und Oxydationsvorgänge kann man bei entsprechender Versuchsanordnung durch die Messung elektrischer Grössen erschliessen.

Wir haben nur nötig, den Vorgang so zu leiten, dass er allein und ausschliesslich den durchtretenden Strom verbraucht. Die Stromstärke ist uns dann nach Faraday das Mass seiner Geschwindigkeit.

Zur Beurteilung der Geschwindigkeitskonstanten des Vorgangs bedürfen wir indes noch einer zweiten Grösse. Es ist ja leicht ersichtlich, dass wir einem — gleichgültig wodurch — stark gehemmten Vorgange die gleiche Geschwindigkeit erteilen können, die er ohne diese Hemmung besässe, und zwar dadurch, dass wir die Triebkraft, unter der er sich vollzieht, erhöhen. Bei elektrischen Vorgängen ist diese Triebkraft durch das Potential gegeben, und dessen Kenntnis ist somit die zweite Bedingung für eine Beurteilung der relativen Geschwindigkeit von Elektrodenvorgängen.

Ein Vergleich der Stromstärken elektrolytischer Reaktionen bei gleichen Spannungen einerseits, der Elektrodenpotentiale bei übereinstimmenden Stromstärken anderseits gibt uns also unter der angegebenen Bedingung ein Mass der relativen Geschwindigkeit der betrachteten Vorgänge, gestattet Einflüsse auf diese Geschwindigkeit zahlenmässig zu fassen.

Die Ursachen, aus denen sich Geschwindigkeitsänderungen bei elektrochemischen Vorgängen ergeben, können einesteils physikalischer Natur, andernteils in chemischen Vorgängen begründet sein. Von erstern könnten Übergangswiderstände, die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung (Diffusion, Reibung), der Molekularorientierung[1]), endlich Wirkungen der Kapillarität[2]) und Adhäsion in Frage kommen.

Dass die einfache Aufnahme und Abgabe elektrischer Ladungen in ihrer Geschwindigkeit in messbarer Weise begrenzt sei, ist allen Er-

---

[1]) Vergl. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, Heft 1, 202ff. (1898).

[2]) Vgl. Luggin, loc. cit.; Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 40 (1899).

fahrungen nach höchst unwahrscheinlich. Indes hat man es mit reinen Vorgängen dieser Art fast nie zu tun. Stets erfolgen gleichzeitig andere Änderungen physikalischer Natur (z. B. des Aggregatzustandes etc.) oder Molekelbildungen, resp. -spaltungen.

Es gelingt bei entsprechender Versuchsanordnung, nämlich durch äusserst intensive Rührung bei nicht zu geringer Konzentration, den Einfluss der einseitig gerichteten Diffusion — Verarmungserscheinungen — weitgehend auszuschliessen[1]). Dies ist in den vorliegenden Versuchen geschehen.

Die Abwesenheit von Übergangswiderständen ist leicht sicher zu stellen.

Vergleicht man unter so gewählten Versuchsbedingungen bei elektrischen Reduktions- und Oxydationsvorgängen die Stromstärken und Elektrodenpotentiale, die sich bei Verwendung von verschiedenen Metallelektroden ergeben, so findet man, dass die Geschwindigkeit der Depolarisation im höchsten Masse von dem Materiale der Elektrode abhängt. Wie in den eingangs citierten Fällen in Bezug auf die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung treten auch hier relative „Überspannungen“ in dem Sinne auf, dass der Potentialpunkt, bei welchem ein gewisser Depolarisator mit einer bestimmten Stromstärke reduziert werden kann, an verschiedenen Kathoden sehr verschieden hoch liegt.

Auf die Analogie der Casparischen „Überspannungs“phänomene und der ähnlichen in Gegenwart von Depolarisatoren beobachtbaren Erscheinungen hat Erich Müller[2]) zuerst hingewiesen. Doch fasst E. Müller die letztern nicht in dem eben definierten relativen Sinne auf, vielmehr bezeichnete er als „Überspannung“ einer Elektrode in Gegenwart eines Depolarisators den Unterschied zwischen dem Potentiale der Elektrode im unpolarisierten Zustande und dem Potentialwerte, bei welchem ein „merklicher“ Stromdurchgang stattfand.

Dieser Auffassung möchte ich mich nicht anschliessen, denn einesteils ist das freiwillige Potential im unpolarisierten Zustande nur in dem recht seltenen Falle einer umkehrbaren Reaktion ein definierter Wert, andernteils ist der Begriff des „merklichen“ Stromdurchganges unsicher. Bei umkehrbaren Elektroden tritt vom ersten Momente der Polarisation an dauernder Strom durch den Elektrolyten. Dies gilt auch für irreversible Elektroden, doch ist hier das freiwillige Potential ein

[1]) Man kann sich hiervon dadurch überzeugen, dass man prüft, ob Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf den elektrischen Zustand der Elektrode keinen Einfluss mehr ausübt.

[2]) Loc. cit.

von der Gassättigung der Elektrode abhängiger Zufallswert, der bei Beginn der kathodischen Polarisation mit rasch wachsender Wasserstoffsättigung der Elektrode sehr rasch ansteigt, so dass die Strompotentialkurve sich anfangs kaum merkbar hebt.

Ich habe festgestellt, dass in der Lösung des gleichen Depolarisators beim Vergleiche gleich grosser und gleich geformter Elektroden verschiedenen Materials und ferner auch beim Vergleiche ein und derselben Elektrode in verschiedenen durch die vorangehende Polarisation bedingten Zuständen an der Elektrode bei gleichen Stromstärken sehr verschiedene Potentialwerte, bei gleichen Potentialen sehr verschiedene Stromstärken herrschen können. Diese Erscheinungen will ich weiterhin einfach als relative Hemmungen, bezw. relative Beschleunigungen — allgemein als Geschwindigkeitsänderungen — des Elektrodenvorganges bezeichnen. Als solche kann man sie ja stets auffassen, ohne damit zunächst eine bestimmte Vorstellung über die Art dieses Vorganges verbinden zu müssen. Normalfall für den Vergleich ist mir im allgemeinen das Verhalten des blanken Platins nach mässiger vorheriger Polarisation gewesen.

E. Müllers oben genannte Untersuchungen waren ähnlich denen Casparis durchgeführt worden. In beiden Fällen, also sowohl bei den von Müller studierten Reduktionsreaktionen, wie bei der Wasserzersetzung ist eine sprungweise Änderung des Elektrodenzustandes, das Auftreten von „Knickpunkten“ beschrieben worden.

Meine Versuche lehrten mich indes, dass bei der Polarisation in Gegenwart von Depolarisatoren der Verlauf in kontinuierlicher Kurve die Regel bildet, und zwar ganz besonders dann, wenn die Elektrode bereits vorher polarisiert worden ist. Man kann aber anderseits, besonders bei raschem Arbeiten mit vorher unpolarisierter Elektrode unter Umständen nicht bloss scharfe Knicke, sondern sogar Sprünge der Kurve beobachten. Wie bereits erwähnt, konnte ich nun feststellen, dass der Zustand vieler Elektroden unter dem Einflusse der Polarisation eine — raschere oder langsamere — Änderung erfährt in dem Sinne, dass — bei gleichem Potentiale — höhere Ströme durch den Elektrolyten gehen als vorher. Diese Änderung kann sprungweise auftreten und führt dann zu einem Knicke der Strompotentialkurve. Meist hat nun die Elektrode, sobald sie einige Zeit polarisiert worden ist, einen stabilen Zustand erreicht, und misst man jetzt unter Variation der Ströme die zugehörigen Potentialwerte, so findet man kontinuierliche Kurvenbilder, die einen logarithmischen Charakter haben.

Die stärksten und raschesten Änderungen des Elektrodenzustandes traten in solchen Fällen und bei solchen Metallen auf, bei denen vorher eine besonders hohe relative Hemmung vorhanden war. So ging an einer Nickelelektrode in alkoholisch-alkalischer Nitrobenzollösung ohne vorherige Polarisation bei Potential + 0·480 Volt Ostwaldscher Zählung ein Strom von 0·213 Ampère pro qdm durch den Elektrolyten, während an einer Platinelektrode im gleichen Elektrolyten unter ganz gleichen Umständen bei diesem Potentiale über 10 Ampère pro qdm herrschten. Die Strompotentialkurve der Nickelelektrode wies an der genannten Stelle einen scharfen Knick auf. Nachdem ich längere Zeit mit starken Strömen — etwa 7 Ampère pro qdm — polarisiert hatte, vermochte bei demselben Potentialwerte wie früher nicht weniger als die 26fache Stromstärke, nämlich 5·4 Ampère pro qdm den Elektrolyten zu passieren. Während vorher bei einer Stromdichte von 3·3 Ampère pro qdm bereits heftigste Wasserstoffentwicklung aufgetreten war, gingen nachher Ströme von mehr als 7 Ampère pro qdm durch den Elektrolyten, ohne dass Wasserstoff auftrat.

Dieser durch andauernde Polarisation entstandene „aktive“ Elektrodenzustand ist von sehr verschiedener Beständigkeit. In Fällen, in denen es sich, wie in dem citierten, um so überaus starke Veränderungen handelt, pflegt die Stabilität des Elektrodenzustandes eine sehr geringe zu sein. Die Aktivität verliert sich in solchen Fällen mitunter plötzlich nach Art labiler Zustände. Eine momentane Stromunterbrechung beispielsweise kann hierzu den Anlass geben. Durch entsprechende Bedingungen, besonders sehr rasches Arbeiten, gelingt es meist, einen befriedigend stationären Zustand der Elektrode während der Messdauer aufrecht zu erhalten und in verschiedenen rasch nacheinander ausgeführten Messreihen übereinstimmende Strom- und Potentialwerte zu fassen.

Es wurde eben festgestellt, dass Elektrodenreaktionen

1. durch die Natur des Elektrodenmaterials,
2. durch vorangehende Polarisation der Elektrode

Hemmungen und Beschleunigungen erfahren können. Dem Studium dieser beiden Einflüsse ist die vorliegende Untersuchung gewidmet. Es ist bekannt, dass sie nicht die einzigen sind, welche, bei konstanter Temperatur und Druck, die Geschwindigkeit von Elektrodenvorgängen zu beeinflussen vermögen.

In ein zum grössten Teile noch völlig dunkles Gebiet führen vereinzelte andere Beobachtungen. In gewissen Fällen vermag der Zusatz bestimmter Stoffe Reaktionen auszulösen oder Beschleunigungen zu er-

zeugen. Ich erinnere an Ihles[1]) Untersuchung über die Wirksamkeit der salpetrigen Säure bei der Depolarisation durch Salpetersäure, an Schaums[2]) Beobachtung einer Erhöhung der Einstellungsgeschwindigkeit einer Sulfat—Sulfidelektrode durch einen Tropfen Benzylalkohol. Hittorfs[3]) Versuche über das Chrom lassen Hemmungen der Ionisation dieses Metalls unter bestimmten Umständen vermuten. Die eigenartige Verzögerung der Hypochloritreduktion durch Zusatz kleiner Mengen Chromat wird von E. Müller[4]) auf die Bildung eines Diaphragmas zurückgeführt. Einige Beobachtungen an Wasserstoffelektroden deuten auf eine Beeinflussung ihrer Einstellungsgeschwindigkeit durch bestimmte Stoffe[5]). Auf Beobachtungen, die ich in dieser Hinsicht machte, hoffe ich späterhin zurückkommen zu können.

Bei der Reduktion verschiedenartiger Depolarisatoren an gewissen Metallen — besonders Zink, Blei, Quecksilber, an denen man eine starke Hemmung der Wasserstoffentwicklung (Überspannung) gefunden hat — sind auffallend energische Reduktionswirkungen beobachtet worden. Diese Beobachtungen sind schon eingangs citiert worden und seien hier kurz besprochen.

Elbs[6]) hatte gefunden, dass bei der Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung bei Verwendung von Zinkkathoden Anilin in guter Ausbeute erhalten wird, während dies bei Anwendung von Platin als Elektrodenmaterial nicht gelingt, dann vielmehr niedere Oxydationsstufen: Hydrazobenzol (Benzidin), Azoxybenzol, Para-Amidophenol entstehen. In essigsaurer Lösung entstand Anilin als Hauptprodukt, wenn man Bleikathoden verwendete. Gleichartige Beobachtungen machten Voigt[7]) an Zink-, Löb[8]) an Bleikathoden. In neuerer Zeit haben Böhringer & Söhne in Waldhof-Mannheim diese eigenartige Wirkung des Elektrodenmaterials technisch nutzbar zu machen gewusst. Nach ihren Patenten[9]) soll Nitrobenzol in saurer Lösung an Zinn-, sowie Kupferelektroden, ferner an indifferenten Elektroden bei Zusatz von Zinn-, Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- oder Quecksilbersalzen, sowie suspendierter Metalle glatt zu Anilin reduziert werden. Neuerdings gelang

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 577 (1896).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 483 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729 (1898).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 469 (1899); **8**, 909 (1902).
[5]) Vergl. Panchaud de Bottens, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 307 (1902).
[6]) Loc. cit.
[7]) Elektrochem. Zeitschr. **1**, 162 (1897).
[8]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 430 (1897).
[9]) Loc. cit.

dies auch in alkalischer Lösung, wodurch es möglich wurde, die Reaktion mit der Chlor—Alkalielektrolyse zu verknüpfen. Das Verfahren erweist sich von hohem technischen Interesse und scheint bereits in das Stadium der Betriebsfähigkeit getreten zu sein.

Ulsch[1]) beobachtete, dass Salpetersäure bei Gegenwart von Kupfersalzen glatt in Ammoniak übergeführt werden kann, während sich an Platinelektroden die niedern Stickoxyde bilden. E. Müller[2]) fand an Zinkkathoden starke Ammoniakbildung, nicht aber an Platin. Tafel[3]) gelang es in neuester Zeit, Salpetersäure an Kupferelektroden zu Ammoniak, an Quecksilberelektroden glatt zu Hydroxylamin zu reduzieren. Letztere Reaktion hat ebenfalls bereits zur technischen Verwertung geführt.

F. Förster[4]) konnte an Eisenelektroden Alkalichlorat in neutraler Lösung zum Chlorid reduzieren, was an andern Metallen nicht gelang. Ähnlich konnte Voege[5]) in saurer Lösung Chlorat an Zink- und Kadmium-, nicht aber an Platinkathoden reduzieren. Binz[6]) fand, dass Indigo an Zinkelektroden verhältnismässig leicht reduzierbar ist, an Platinelektroden kaum.

Pyridin lässt sich speziell an Bleikathoden mit 95 % Ausbeute in Piperidin überführen[7]).

Tafel[8]) gelang es, unter Anwendung von Blei- und Quecksilberkathoden Strychnin und besonders das Kaffeïn und andere Ketone glatt zu reduzieren, während dies an andern Metallen nicht gelang, ja durch die Anwesenheit selbst geringer Mengen anderer Metalle im Elektrolyten, die sich an der Kathode niederschlugen, verhindert wurde.

Schon die ersterwähnte Beobachtung Elbs hatte eine rege Diskussion dieser Frage hervorgerufen. Während einige Forscher eine direkte chemische Reduktion durch das Elektrodenmetall, das durch den Strom immer wieder gefällt werde, annehmen, die rascher verlaufe als die direkte elektrochemische Reduktion, wird von anderer Seite die zuerst von Haber aufgestellte Ansicht vertreten, dass es sich in diesen Fällen um eine Erhöhung der „Reduktionsenergie“ infolge des höhern Kathodenpotentials handle. Drittens endlich wurden katalytische Wirkungen des Elektrodenmetalls angenommen.

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26, 1** (1900).
[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **31,** 289 (1902).
[4]) Loc. cit. [5]) Loc. cit. [6]) Loc. cit.
[7]) Ahrens, Zeitschr. f. Elektrochemie **2,** 578 (1896).
[8]) Loc. cit.

Für die erstgenannte Auffassung sprechen bisher in keinem Falle zwingende Beweise, und sonach wird man komplizierende Annahmen dieser Art nicht gern machen.

Auf eine Änderung der „Reduktionsenergie“ mit dem Kathodenpotential schloss Haber[1]) aus den Ergebnissen der Reduktion des Nitrobenzols mit „abgestuftem Kathodenpotential“. Bei bestimmtem, festgehaltenem Potentiale wurden an derselben Elektrode bestimmte Reduktionsstufen, und zwar um so höhere, je höher jenes Potential war, erhalten. Danach erschien es nicht überraschend, dass gerade an solchen Metallen, an denen, wie am Zink hohe Potentiale herrschen, auch hohe Reduktionsstufen auftreten.

Wie erwähnt, konnte ich feststellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an verschiedenen Metallen bei gleichem Potentiale eine äusserst verschiedene ist. Daraus folgt, dass spezifische hemmende und beschleunigende Einflüsse des Elektrodenmaterials bestehen. Sie kommen in dem Verlaufe der Strompotentialkurven zum Ausdruck und sind auch mathematisch fassbar gewesen. Diese Einflüsse zeigen zum Teil den typischen „katalytischen“ Charakter.

Man hat, wie oben gesagt, die Begünstigung bestimmter Reaktionen durch das Elektrodenmaterial auch allgemein aus katalytischen Wirkungen zu erklären versucht und dabei naturgemäss an beschleunigende Einflüsse gedacht. Ich fand nun aber, dass gerade an gewissen unedlen Metallen im Gegensatz zu Platin (oder Gold) das Gegenteil, nämlich starke Reaktionshemmungen auftreten. Der scheinbare Widerspruch zwischen der Beobachtung energischer Reduktionswirkung und der von Reaktionshemmung scheint mir aber leicht lösbar. Reduziert man z. B. Nitrobenzol einmal an einer Platinkathode, das andere Mal an einer Eisen-, Nickel- oder Zinkkathode gleicher Grösse, und zwar in allen Fällen mit gleicher Stromstärke, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen gleich — die Entwicklung von Wasserstoff und sonstige Nebenreaktionen seien ausgeschlossen —, das Elektrodenpotential aber an den letztgenannten Kathoden, insbesondere am Zink ist bedeutend höher. Das bedeutet offenbar, dass an diesen Kathoden Hemmungen bestehen, die uns nötigen, höhere elektrische Triebkraft anzuwenden, um die gleiche Reduktionsgeschwindigkeit zu erzielen wie an der Platinkathode. Dann aber kann — stets notwendig ist dies nicht, wie gleich zu besprechen sein wird —, jene Verschiebung im Verhältnis der Einzelnreaktionen auftreten, die früher Haber gefunden hat, das Entstehen der höhern Reaktionsstufen wird begünstigt.

[1]) Loc. cit.

Durch hemmende Wirkungen auf den Gesamtvorgang an der Elektrode kann also das Entstehen bestimmter Produkte begünstigt werden. Offenbar kann aber auch durch Hemmung einzelner bestimmter Reaktionen der Ablauf anderer bevorzugt oder überhaupt erst ermöglicht werden. Ein solcher Fall liegt wohl in der Begünstigung von Reduktionen an solchen Elektroden vor, an denen die Wasserstoffentwicklung stark gehemmt ist. Tafel[1]) hat darauf schon vor längerer Zeit hingewiesen.

Dass anderseits Elektrodenreaktionen durch direkte katalytische Beschleunigung seitens des Elektrodenmaterials gefördert werden können, wird weiterhin noch mehrfach gezeigt werden.

Aus dem oben erwähnten Zusammenhange zwischen Elektrodenpotential und Reaktionsverlauf folgt keineswegs — ich betone dies, weil man dieser Auffassung in der Literatur begegnet —, dass der Reaktionsverlauf, gleichviel an welchem Metall er stattfindet, nur vom Zahlenwerte des Elektrodenpotentials allein abhänge. Bestimmend ist vielmehr naturgemäss neben dem Potentialwerte die Beziehung, in welcher das Potential mit der Stromstärke und mit der Konzentration des Depolarisators steht[2]). Diese Beziehung aber wechselt an verschiedenen Metallen und kann sich auch an einem und demselben Metalle durch den Einfluss der Polarisation ändern. Für die Art, wie sie wechselt, konnte ich aus meinen Beobachtungen zwei grundsätzliche Fälle ableiten.

In dem einen Falle erfolgt eine Änderung, die bewirkt, dass wir an dem einen Metalle bei jedem gegebenen Potentialwerte jeweils die $n$fache Stromstärke aufwenden müssen, als an dem andern Metalle zur Erreichung desselben Potentialwertes erforderlich ist. Das bedeutet: Es hat sich lediglich eine der Stromstärke proportionale Konstante geändert. In diesem Falle wird die Potentialverschiedenheit, welche die beiden Metalle aufweisen werden, wenn wir sie anderseits bei gleichen Stromstärken vergleichen, ebenso gross sein, als wenn wir an einem und demselben Metalle die $n$fache, bezw. $1/n$telfache Stromstärke wirken liessen. Man kann daher hier auch dieselben Wirkungen einer Änderung der Triebkraft der Reaktion erwarten, welche an einem und demselben Metalle bei Änderung des Potentials durch Verwendung grösserer oder geringerer Stromdichten — ich erinnere an die oben erwähnte Nitrobenzolreduktion mit abgestuftem Kathodenpotential — auftreten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 187 (1900).

[2]) Vergl. auch Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 265 und 266 (1900).

Die zweite Art, in der ich die genannte Beziehung an verschiedenen Metallen unterschieden fand, äussert sich darin, dass man an einem Metalle bei jeder gegebenen Stromstärke jeweils ein $n$fach so hohes Potential findet als bei der gleichen Stromstärke an dem andern Metalle. Es muss sich somit in diesem Falle eine der elektromotorischen Kraft proportionale Konstante geändert haben. In diesem Falle entspricht das höhere Potential an dem einen Metalle keineswegs einer höhern Triebkraft der Reaktion an diesem Metalle.

Deutlich folgt aus dem Gesagten die oben betonte Notwendigkeit, dass die Kenntnis der Beziehung des Potentials zu den genannten andern Grössen die Voraussetzung bildet, um aus dem Potentialwerte Schlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen zu können.

Es gelingt, die eben beschriebene eigenartige Doppelnatur der Wirkung des Elektrodenmaterials zahlen- und formelmässig zu fassen.

Verfolgt man den Verlauf der Kurve, der sich ergibt, wenn man bei Gegenwart eines Depolarisators von bestimmter Konzentration wechselnde Ströme durch den Elektrolyten sendet unter Messung der zugehörigen Elektrodenpotentiale, so beobachtet man mehr oder weniger scharf die Form einer logarithmischen Linie, eine Tatsache, die Haber[1]) zuerst am Nitrobenzol aufgefunden und theoretisch begründet hat.

Nimmt man die Messung so vor, dass die Stromstärken jeweils verdoppelt werden, so findet man die sich ergebenden Potentialintervalle entweder konstant oder einem bestimmten Grenzwerte zustrebend. Es entspricht dieses Verhalten Funktionen von der Form:

$$1.\quad E = k \log J \pm K,$$

bezw.:

$$2.\quad E = k \log (J \pm \varkappa) \pm K,$$

wo E die elektromotorische Kraft (Elektrodenpotential), J die Stromstärke bedeutet, während k, K und $\varkappa$ Konstanten sind[2]).

Ich machte nun die Beobachtung, dass die eben erwähnten Potentialintervalle, die sich bei Stromverdoppelung ergeben, an verschiedenen Metallelektroden in gewissen Fällen sehr verschiedene Grösse aufweisen, in andern Fällen hingegen an den verschiedenen Elektrodenmaterialien annähernd gleich sind, während die Höhe der Potentialwerte selbst bei den korrespondierenden Stromstärken an den verschiedenen Elektroden stark verschieden ist. Es kommen hier also zwei verschiedenartige Einflüsse des Elektrodenmaterials auf den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 193 (1900).

[2]) Über diese Verhältnisse wird von Haber und Russ demnächst eingehend berichtet werden. Vergl. Anm. S. 3.

Reaktionsverlauf zum Ausdrucke. Einerseits verändern sich die Intervalle von Metall zu Metall, anderseits bleiben die Intervalle, während die Zahlenwerte des Potentials sich verschieben. Mathematisch bedeutet das erste eine Änderung des Differentialquotienten, der Krümmung der Kurve, das zweite eine Änderung der Integrationskonstanten, eine parallele Verschiebung der Kurve. In der Mehrzahl der Fälle waren die Kurven integrabel und führten auf logarithmische Funktionen der oben citierten Form 1. Dann bedeutet die erstere Wirkung offen bar Änderung der multiplikativen Konstante k, die zweite eine solche der additiven Konstante K.

Erschwerend für die Erkenntnis der geschilderten Verhältnisse war es, dass jene beiden, in ihrer Wirkung verschiedenen, hemmenden Einflüsse des Elektrodenmaterials fast nie rein auftreten, vielmehr gewöhnlich nebeneinander, doch in sehr verschiedenen gegenseitigen Verhältnissen.

Ein wichtiges Hilfsmittel boten hier gewisse theoretische Vorstellungen, die sich vom Standpunkt der Haberschen Theorie der elektrolytischen Reduktion gewinnen lassen.

Die Grundzüge dieser Theorie seien hier kurz wiedergegeben[1]).

Haber ging von Nernsts Gleichung:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p}$$

aus. Die Konzentration des an der Elektrode wirksamen reduzierenden Agens — Wasserstoff, Natrium u. s. w., sei es im atomistischen, sei es im molekularen Zustande — kann stets proportional einer allgemeinen — m^{ten} — Potenz des Lösungsdruckes P gesetzt werden:

$$C_R = (\mathfrak{f}.P)^m.$$

C_R ist die genannte Konzentration, m die elektrochemische Wertigkeit des reduzierenden Agens, $\mathfrak{f}$ die Proportionalitätskonstante. Haber wendete nun auf den Reduktionsvorgang, der sich an der Kathode abspielt, die Geschwindigkeitsgleichung des Massenwirkungsgesetzes an:

$$\frac{dC}{dt} = \varkappa_\alpha C_R^v . C_A^{n'} - \varkappa_\beta C_B^{n''}.$$

Hier bedeuten: C_R^v die Konzentration des reduzierenden Agens mit dem Exponenten v, mit dem sie in die Reaktion eingeht, $C_A^{n'}$ und $C_B^{n''}$

[1]) Vergl. Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 193 (1900); Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 433. Eine eingehende Darlegung dieser Theorie und ihrer experimentellen Belege wird demnächst von Haber und Russ gegeben werden. Vergl. Anm. S. 3.

die Konzentrationen des Depolarisators und des Reduktionsproduktes mit ihren Exponenten, $\varkappa_\alpha$ und $\varkappa_\beta$ die Geschwindigkeitskonstanten.

Die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge ist nach Faraday der Stromstärke proportional:

$$\frac{dC}{dt} = c.J.$$

Setzt man die obige Geschwindigkeitsgleichung demnach der Stromstärke proportional, drückt sodann C_R in derselben durch P, den Lösungsdruck aus, löst nach P auf und setzt in Nernsts Gleichung ein, so ergibt sich:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{J + \varkappa_b C_B^{n''}}{\varkappa_a (\mathfrak{f}_p)^n C_A^{n'}}.$$

$\varkappa_a$ und $\varkappa_b$ sind für $\frac{\varkappa_\alpha}{c}$ und $\frac{\varkappa_\beta}{c}$ gesetzt worden, n — für $m.v$ gesetzt — gibt die elektrochemische Wertigkeit der Reaktion.

Ist die Reaktion nicht umkehrbar, so fällt das Glied $\varkappa_b C_B^{n''}$ fort, und die Gleichung lautet einfach:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{J}{\varkappa_a (\mathfrak{f}_p)^n C_A^{n'}}.$$

Man sieht nun leicht, dass die oben erwähnten empirischen Funktionen 1. und 2. (Seite 16) sich diesen theoretischen Gleichungen der Form nach völlig anschliessen, denn für den Fall konstanter Konzentration lauten letztere, wenn man die konstanten Glieder zusammenzieht und die Gleichungen in leicht verständlicher Art umformt:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln (J + k) - K,$$

bezw.:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln J - K.$$

Diese Übereinstimmung trifft indes nur in Bezug auf die Form zu, nicht aber auch hinsichtlich des absoluten Zahlenwertes der multiplikativen Konstante vor dem Logarithmus, die der Theorie nach dem Werte: $\frac{RT}{nF.0{\cdot}4343}$ entsprechen müsste. Diese Konstante ist vielmehr, wie Haber und Russ[1]) fanden, stets grösser als der theoretische Wert, also:

$$k = x \cdot \frac{RT}{nF.0{\cdot}4343},$$

wo $x > 1$ ist.

Eine bestimmtere physikalische Beschreibung der oben erwähnten doppelten Art von Hemmungen, bezw. Beschleunigungen lässt sich jetzt

[1]) Vergl. Anmerkg. S. 3.

vom Standpunkte der eben besprochenen Theorie durch folgende Darstellung gewinnen.

Bringt man die empirische Funktion 1. (Seite 16):

$$E = k \log J \pm K$$

in nachstehende Form:

$$E = k \log \frac{J}{K_a \cdot C_A},$$

was man, wenn die Konzentration des Depolarisators bekannt ist, ja jederzeit durch eine einfache Umformung tun kann, so entspricht sie der theoretischen Gleichung:

$$E = x \cdot \frac{RT}{nF \cdot 0{\cdot}4343} \log \frac{J}{\varkappa_a (\mathfrak{f}_p)^n C_A}.$$

Änderungen der Konstante K_A entsprechen hier nun offenbar — Konstanz der Konzentration der Wasserstoffionen (bezw. der Natrium- u. s. w. Ionen), also auch ihres osmotischen Druckes p, ist vorausgesetzt — proportionalen Änderungen der Geschwindigkeitskonstante $\varkappa_a$ der Reduktionsreaktion — katalytischen Einflüssen. Änderungen der multiplikativen Konstante k vor dem Logarithmus hingegen bedeuten proportionale Änderungen des genannten Faktors x.

Die erstgenannte Wirkung ändert den Arbeitsaufwand proportional der Stromstärke, die zweite proportional der elektromotorischen Kraft.

Die eine Art der beobachteten Einflüsse findet in der eben geschilderten Auffassung auf Grund der Haberschen Theorie der elektrolytischen Reduktion[1]) eine bestimmte theoretische Deutung. Über die Natur der zweiten Art von Einflüssen sind theoretische Vorstellungen schwieriger zu gewinnen. Der Faktor x, als dessen Änderung sie mathematisch erscheinen, bedeutet einen gewissen Mehraufwand an elektrischer Spannung (Arbeit), als die Thermodynamik erwarten lässt, der proportional der theoretischen elektromotorischen Kraft ist. Erwägungen über die Natur des von Haber und Russ aufgefundenen Faktors x werden am zitierten Orte[2]) Besprechung finden.

Praktischer Teil.

Messmethode und Elektroden.

In den vorliegenden Untersuchungen waren drei Grössen an einer polarisierten Elektrode quantitativ zu verfolgen: Potential, Stromstärke und Konzentration.

---

[1]) Haber hat die Notwendigkeit, dass seine theoretischen Gleichungen, soweit sie gelten, auch alle katalytischen Wirkungen einschliessen müssen, besonders betont (vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 304. 1900). Dies hat sich auch durchaus bestätigt. [2]) Vergl. Anmerkg. S. 3.

Die verwendete Art der Potentialmessung war die Luggin-Habersche Fadenhebermethode[1]), eine Modifikation der Fuchsschen Messweise. Sie beruht auf der Anwendung eines Glashebers, der in eine Kapillare von etwa 0·03 mm lichtem Durchmesser ausläuft. Beide sind gefüllt mit dem zu verwendenden Elektrolyten in der Konzentration maximalster Leitfähigkeit. Ein solcher Kapillarfaden vermag eine Flüssigkeitssäule von 1—2 dm Höhe zu tragen, ohne zu tropfen. Die Spitze der Kapillare liegt an der Fläche der zu messenden Elektrode an und vermittelt durch den Heber und ein mit $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung gefülltes Zwischengefäss die Verbindung mit einer $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. Wird Strom — mittels besonderer Anode — durch den Elektrolyten gesandt, so liegt zwischen Kapillarenöffnung und Elektrodenwand ein kleines Potentialgefälle, das von dem Kapillarendurchmesser und der Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängt und berechenbar ist. Korrigiert man die gemessenen Potentialdifferenzen um diesen Betrag, der meist gering und bei guter Leitfähigkeit ganz zu vernachlässigen ist, so gibt die Methode unter Strom den unmittelbar an der Elektrodenfläche herrschenden Potentialsprung mit derselben Sicherheit wie im unpolarisierten Zustande.

Zur Erzielung gleichförmiger Potentialverteilung über der Oberfläche einer polarisierten Elektrode ist es nötig, dieser nur eine Fläche zu geben, sowie alle Randkanten zu vermeiden. Ich fertigte daher die Elektroden aus runden Blechen, deren Rückseite und Kante mit Paraffin oder Glas überzogen wurde. Es stand so nur eine kreisförmige „randlose“ Fläche der Anode gegenüber, während alle übrigen Teile gegen den Elektrolyten isoliert waren. Die runden, gestielten Blechscheibchen wurden mittels eines kleinen paraffinierten Stopfens, durch den ihr Stiel trat, in Glasröhren befestigt; durch Quecksilber, in das der Stiel ragte, wurde der Kontakt vermittelt (Fig. 1). Die Platinelektroden waren statt mit Paraffin im Sauerstoffgebläse mit Jenaer schwermetallfreiem Schmelzglas überzogen (Fig. 2).

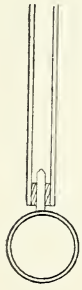

Fig. 1.

Fig. 2.

Für den Vergleich der Messungen an den verschiedenen Metallen war es wünschenswert, allen Elektroden möglichst genau die gleiche freie Oberfläche zu geben, was auch befriedigend gelang. Die Grösse derselben betrug je 1·5 qcm (1·4 cm Durchmesser). Diese geringe Grösse

---

[1]) Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 208 (1900).

wurde gewählt, um die Konzentrationsverminderung des Depolarisators in angemessenen Grenzen zu halten, sowie die lokale Verarmung längs der Elektrodenfläche durch die Rührung möglichst intensiv und gleichmässig bekämpfen zu können.

Als Elektroden gelangten zur Verwendung: Feingoldblech, elektrolytisch in starker Schicht auf Platin niedergeschlagenes Gold, ebenso niedergeschlagenes Silber, Feinsilberblech, blankes Platinblech, platiniertes Platin, Kupferblech, Eisenblech aus einem Stück galvanischer Stahlhaut geschnitten, die von einer Druckplatte der Banknotendruckerei der österreich-ungarischen Staatsbank stammte, ferner käufliches Nickelblech.

Die Elektroden wurden mit dem Stahl möglichst gleichmässig blank poliert und stets sorgfältig von jeder Spur Fettigkeit durch alkoholisches Kali gereinigt.

Die Gleichmässigkeit der Potentialverteilung längs der Oberfläche wurde durch Abtasten mit dem Kapillarfaden kontrolliert.

Neben der geschilderten Messmethode benutzte ich gleichzeitig eine zweite, die eine unabhängige Kontrolle der Angaben des Kapillarfadens gestattete. Ich fügte diese hauptsächlich deshalb bei, um nicht infolge leicht vorkommender Störungen der peinlichen Isolation, die der hohe Widerstand des Kapillarfadens (etwa 1 Megohm) nötig macht, Messfehler zu begehen.

Ein vorn mit Gipspfropf verschlossener, rechtwinklig gebogener Heber (Fig. 3), wurde mit seiner Öffnung an die Mitte der isolierten Elektrodenrückwand gesetzt. Dies ist die günstigste Lage, um Stromlinien zwischen Elektrode und Heber fernzuhalten. Die Angabe dieses Hebers kontrolliert, da sie einesteils bei dem geringen Widerstande desselben unabhängig von der Isolation ist, anderenteils den Potentialsprung im Gesamtgebiet des Elektrodenumfanges angibt, jene des Fadenhebers.

Seine Anwendung ist indes bei so geringen Dimensionen der Elektroden, wie sie hier gewählt werden mussten, auf die niedern Stromdichten beschränkt, weil die Stromlinien sich um so weniger ausschliessen lassen, je grösser das Verhältnis von Heberöffnung zu Elektrodenfläche ist.

Apparat.

Das Elektrolysiergefäss (Fig. 3) bestand aus einem starkwandigen Becherglas von $^1/_4$ l Fassungsraum, das mit einem breiten Korkstopfen geschlossen war, durch den und an ihm montiert die in der Zeichnung ersichtlichen Teile treten. Es ist: A das Anodengefäss mit der Anode a, durch ein eingekittetes Tondiaphragma mit dem Kathodenraum in

Verbindung, E die zu messende Elektrode (Kathode), C der Luggin-sche Fadenheber, K der Kontrollheber, G ein Gaseinleitungsrohr, R ein Flügelschraubenrührer.

Heber H vermittelt die Verbindung mit der $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. Die Öffnung B des Stopfens dient zur Einführung der langen Auslaufspitze einer Bürette, mittels welcher die Konzentration des Depolarisators im Elektrolyten durch Zusatz konzentrierter Lösung gesteigert werden kann.

Der ganze Apparat befand sich in einem gläsernen Thermostaten, dessen Temperatur auf 25° gehalten wurde.

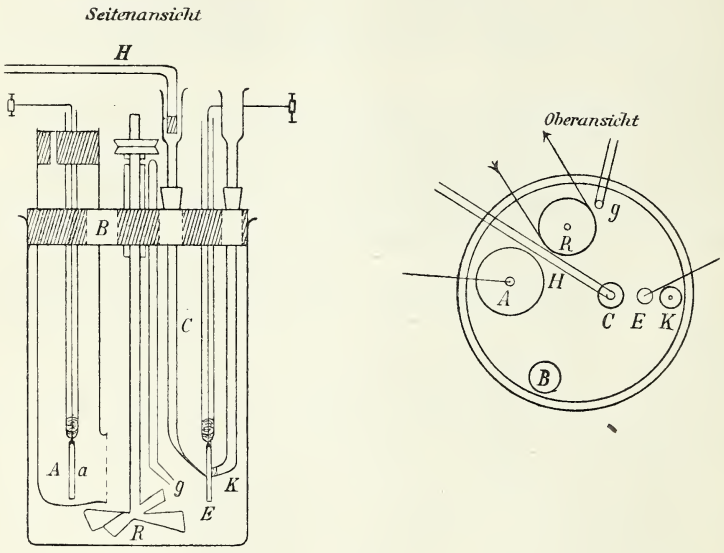

Fig. 3.

Zur Messung des Spannungsunterschiedes: polarisierte Elektrode gegen $^1/_{10}$-norm. Elektrode diente die Poggendorffsche Kompensationsmethode. Die

Schaltung

ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Die Stromquelle A, eine Akkumulatorenbatterie, ist durch die Widerstandsbrücke B geschlossen. Durch den Gleitschlitten g können beliebige Stromstärken abgezweigt werden. Der Strom fliesst dann durch das Ampèremeter S und den Elektrolysierapparat E zum Brückenende zurück. Ein Umschalter mit Quecksilberkontakten ermöglichte nach Bedarf entweder das Ampèremeter S oder — für sehr kleine Ströme ein hochempfindliches Instrument von Keiser & Schmidt einzuschalten. Das Ampèremeter S, ein Präzisionsinstrument von Siemens & Halske mit Skala von 150 Teilstrichen giebt pro Teilstrich 1.10^{-4} Amp. an. Durch Nebenschlüsse kann das Messbereich auf das Zehn- und Hundertfache erweitert werden.

Das zweitgenannte Instrument war in 80 Grade, die je $1{\cdot}08.10^{-6}$ Amp. entsprachen, geteilt. Beide Instrumente sind mittels Präzisionswiderstandes von Keiser & Schmidt und Weston-Elementes geprüft und gegeneinander verglichen worden.

Die kompensierende Kraft liefert der Akkumulator A'. Er ist durch eine Widerstandswalze R geschlossen, von der man beliebige Kraft abnehmen kann. Ein Umschalter ermöglichte bequemen Polwechsel. Der abgezweigte Strom ist durch die Lugginsche Messbrücke[1]) L geschlossen, deren Gleitschlitten Quecksilberkontakt besitzt. Der Widerstand ihres Gefällsdrahtes betrug 10 Ohm. Durch Einschalten von Widerstandsspulen zu 5, 10 und 20 Ohm konnte er entsprechend vergrössert werden. Die Spannung an den Brückenenden wird durch das Voltmeter V kontrolliert. Ihre genaue Messung erfolgte jeweils durch Einschaltung des Westonelementes N an Stelle der zu kompensierenden Kette. Als Nullinstrument im kompensierten Stromkreise diente mit Rücksicht auf den hohen Widerstand des Fadenhebers ein Lippmannsches Kapillarelektrometer C, das den Vorteil geringer Kapazität besitzt. Seine Empfindlichkeit betrug einige Zehntausendstel Volt.

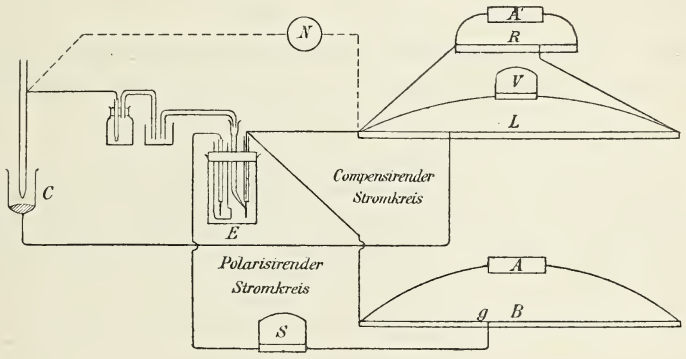

Fig. 4.

Der wie beschrieben gemessene Potentialwert setzt sich aus den folgenden Einzelpotentialen zusammen:

Metall-elektrode	Elektrolyt	Heberfüllung, d. i. Elektrolyt in der Konzentration maximaler Leitfähigkeit	$^1/_{10}$-norm. $KCl + Hg_2Cl_2$	Quecksilber
1		2	3	4

wozu noch der minimale Wert: Elektrodenmetall-Quecksilber kommt. Den Wert des Potentialsprunges 1, um den es sich handelt, beziehe ich auf jenen Punkt als Nullpunkt, in welchem das System durch eine Spannung von 0·615 Volt kompensiert wird, während die Elektrode gegen die $^1/_{10}$-norm. Elektrode negativ ist. 0·615 Volt ist der Wert der $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode in Ostwaldscher Zählung[2]). Die Potentiale

[1]) Ausführlich von Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1 (1900) beschrieben.

[2]) Nach Ostwald 0·616, nach Wilsmore 0·614: Wilsmore und Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 94 (1901).

sind also annähernd[1]) in Ostwaldscher Zählung gegeben. Ihr Vorzeichen bezieht sich auf die Lösung. Addition von + 0·277 wandelt sie in solche Nernstscher Zählung.

Die Stromstärken sind in Ampère. 10^{-4} angegeben. Da sämtliche Versuche mit Elektroden von gleicher Oberfläche (1·5 qcm) ausgeführt wurden, sind die Werte ohne weiteres vergleichbar. Sie geben mit $\frac{10^{-4}}{1{\cdot}5}$ multipliziert, die Stromdichten in Ampère pro qcm.

Die Konzentrationen sind in Gramm-Äquivalenten pro Kubikcentimeter ausgedrückt.

Arbeitsweise.

Das Elektrolysiergefäss wurde mittels Pipette mit einem gemessenen Volumen des reinen Elektrolyten beschickt. Als solcher diente alkoholische oder wässrige Lauge oder Säure.

Durch ständiges langsames Durchleiten eines indifferenten Gasstromes wurde der Elektrolyt während des Versuchs, soweit möglich, frei von elektromotorisch wirksamen Gasen gehalten.

Ich benutzte hierfür bei alkalischen Lösungen Stickstoff, der durch ein System von Waschschlangen, die nacheinander Kaliumpermanganat, Manganhydroxydul, Pyrogallol und Jodkaliumstärkelösung enthielten, geleitet wurde, um Spuren von Stickoxyden mit Sicherheit auszuschliessen und Sauerstoffspuren möglichst zu entfernen. In andern Fällen wurde Wasserstoff verwendet, nachdem ich mich von seiner elektromotorischen Unwirksamkeit auf die betreffende Elektrode vergewissert hatte. Dieser, aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, wurde durch Chromsäure in Schwefelsäure und Manganhydroxydul gewaschen. Für die sauren Lösungen gelangte Kohlensäure zur Verwendung, die aus Marmor entwickelt und durch ein gleiches Waschsystem wie der Stickstoff (mit Weglassung des Jodkaliums) gereinigt war.

Während der ganzen Dauer eines jeden Versuches wurde durch einen mit Turbine angetriebenen Schraubenrührer der Elektrolyt in intensiver, gleichmässiger Weise durchgerührt. Die Stellung des Rührers war seitlich vorn an der Elektrode so gewählt, dass an dieser der Elektrolyt stetig in äusserst rascher gleichmässiger Strömung entlang schoss.

Der Versuch begann in der Regel mit der Feststellung des Reststroms in Abwesenheit des Depolarisators. Die Elektrode wurde dann aus schon erörterten Gründen längere Zeit einem stärkern Strome bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung unterworfen; — in andern

---

[1]) Ihre Abweichung gegen diese ist durch eine Flüssigkeitskette in den beiden Potentialsprüngen: Elektrolyt | Heberfüllung | $^1/_{10}$-norm. *KCl* bedingt.

Fällen wieder unterblieb jede Vorpolarisation. Sodann erfolgte der Zusatz des Depolarisators in zuvor berechneten Mengen und zwar stets — mit Ausnahme des Nitrobenzols — in Form seiner konzentrierten Lösung in dem betreffenden Elektrolyten, so dass die Zusammensetzung des letztern — abgesehen von seiner Anreicherung an Depolarisator — unter allen Verhältnissen unverändert blieb.

Die Bestimmung der Strompotentialkurven geschah zum Teil so, dass, von einer gewissen maximalen Stromstärke ausgehend, die Ströme — unter Beobachtung der Potentiale — jeweils auf die Hälfte verkleinert wurden bis auf eine minimale Stromstärke, um sodann wieder in umgekehrter Weise durch stetige Verdopplung zur maximalen Stromstärke aufzusteigen, in welcher Weise wiederholt hinauf und hinunter gemessen wurde. In andern Fällen wieder wurde die Messung von kleinen Strömen aufsteigend vorgenommen, bezw. unter Vermeidung vorheriger Polarisation.

Unter Konstanthaltung einer bestimmten Stromstärke wurde ferner in mehrern Fällen die Konzentration jeweils verdoppelt und die zugehörigen Potentialwerte ermittelt, um ein Bild der Beziehung von Konzentration und Potential zu erhalten. Verdopplung der Konzentration bei konstantem Potential liess durch Ermittlung der auftretenden Stromstärken auf das Verhältnis zwischen Konzentration und Strom schliessen.

Die Gründe, weshalb die Stromstärken bei den Messungen jeweils verdoppelt wurden, sind bereits erwähnt worden. Die Intervalle, welche dann die Potentiale ergeben, sind im folgenden immer mit angeführt, da sie den Verlauf der Kurve charakterisieren.

Spezieller Teil.

Nitrobenzol.

Die elektrische Reduktion des Nitrobenzols ist — und zwar an Kathoden verschiedenster Art — Gegenstand einer grossen Reihe von Untersuchungen gewesen[1]). Die spezifische Wirkung, die dem Elektrodenmateriale zukommt, hat bei dieser Reaktion zuerst die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt und zu den schon besprochenen, zum Teil technisch verwerteten Erfahrungen geführt.

Die Reaktion ist mehrstufig und erheblich kompliziert. Ihre Produkte in alkoholisch-alkalischer Lösung an platinierten Platinelektroden

---

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung gibt Löb, Zeitschr. für Farben- und Textilchemie **1**, 112 (1902).

sind nach Elbs[1]), Häussermanns[2]) und besonders Habers[3]) Untersuchungen Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol und wenig Anilin, unter gewissen Bedingungen treten in fassbarer Menge Nitrosobenzol und β-Phenylhydroxylamin auf. Haber gelang es nachzuweisen, dass die letztgenannten stets entstehen, aber messbare Konzentrationen ohne besondere Vorkehrungen nicht erreichen können, da sie sofort weiter verändert werden. Sie bilden die primären Produkte, durch deren Wechselwirkung und weitere Reduktion die übrigen Reduktionsstufen entstehen. Hydrazobenzol, Azobenzol und Anilin bilden sich an Platinkathoden bei schwachen polarisierenden Kräften nur in Spuren, während das nach Haber sekundär aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin gebildete Azoxybenzol das Hauptprodukt bildet. Ein Mol Nitrobenzol verbraucht hierbei drei elektrochemische Äquivalente[4]).

In alkoholisch schwefelsaurer Lösung treten neben den obigen Produkten durch Umlagerungen *p*-Amidophenol, *p*-Phenetidin und Benzidin auf.

Verwendet man statt Platinelektroden andere Metalle, so kann sich das Verhältnis der Reaktionsprodukte bedeutend ändern, worüber schon gesprochen wurde.

I. Nitrobenzol in alkalischer Lösung.

Elektrolyt.

Als Elektrolyt diente eine alkoholische Natronlauge, die durch Eintragen von 18·8 g Natrium in eine Mischung von 530 ccm Alkohol + 102·5 ccm Wasser erhalten war. Entlüftet wurde mit Stickstoff (vergl. S. 24).

Depolarisator.

Das verwendete Nitrobenzol war ein thiophenfreies Präparat. Es wurde aus einer in $^1/_{50}$ ccm geteilten Bürette dem Elektrolyten zugesetzt, von dem je 100 ccm zur Verwendung kamen. Bei der Berechnung der zuzusetzenden Nitrobenzolvolume ist das Volumengewicht zu 1·18 angenommen worden. Die Konzentration ist in Äquivalenten angegeben, wobei 1 Äquivalent = $^1/_3$ Mol gesetzt ist.

Als Elektroden gelangten zur Verwendung: Elektrolytisches Gold, elektrolytisches Silber, beide auf Platin niedergeschlagen, Eisen, Nickel.

Elektrolytisches Gold.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äqu.
Potential stromlos vor der Messung: — 0·308,
„ „ nach der Messung: — 0·263 rasch sinkend.

[1]) Loc. cit. [2]) Chemiker-Zeitung 1893, 129. 209.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 271 (1900); Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 433.
[4]) Vergl. Haber, loc. cit. und daselbst S. 202.

Beginn mit Strom 2·25. Keine vorhergehende Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
→	Potential	0·0637	0·0890	0·1071	0·1222	0·1363	0·1506	0·1658
←	„	0·0795	0·0957	0·1110	0·1252	0·1398	0·1521	—
→	„	—	0·0936	0·1103	0·1252	0·1393	0·1535	0·1688
	Mittelwerte	0·0716	0·0928	0·1095	0·1242	0·1385	0·1520	0·1673
	Intervalle[1])		[212]	167	147	143	135	153

Die Konstanz der Intervalle lässt auf das Bestehen einer logarithmischen Beziehung schliessen. Mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung — Methode der kleinsten Quadrate — lässt sich aus den Daten folgende Gleichung ermitteln[2]):

$$E = 0{\cdot}0489 \log J.10^4 + 0{\cdot}0620.$$

Diese Funktion stellt die Kurve mit einer aus nachstehender Tabelle ersichtlichen Annäherung dar.

Aus der Funktion berechnetes Potential	0·0939	0·1087	0·1234	0·1381	0·1528	0·1675
Abweichung Δ[3]) gegen das gemessene Potential	+ 11	— 8	— 8	— 4	+ 8	+ 2

Maximale relative Abweichung: 1·4 %.

Platin.

Blanke Platinelektroden gleicher Grösse und Beschaffenheit haben Haber und Russ in einer Untersuchung über die Dynamik der elektrischen Reduktion, bezw. Oxydation von Nitrobenzol, ferner *p*-Nitrophenol, Chinon—Hydrochinon und Jod—Jodwasserstoff benutzt, über die demnächst berichtet werden soll. Die betreffenden Versuche sind zum grössten Teile unter gleichartig gewählten Bedingungen wie hier ausgeführt und ihre Kurven mit denen der vorliegenden Versuche daher vergleichbar. Ich führe zu diesem Zwecke die Daten eines solchen Versuchs in Nitrobenzollösung gleicher Konzentrationen an.

Reststrom bei Potential 0·150 Volt, 0·13 Ampère.10^{-4}.
Potential stromlos vor der Messung: — 0·169 Volt.
Beginn mit niedern Strömen (2·25).

Stromstärke in Ampère.10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
Mittelpotentiale aus 4 Messreihen	0·0823	0·0984	0·1135	0·1280	0·1418	0·1559	0·1684
Intervalle		161	151	145	138	141	125

[1]) und [3]) Besserer Übersicht wegen sind die Dezimalnullen fortgelassen.

[2]) Die Werte der niedersten Stromstärke 2·25 sind nicht in die Berechnung einbezogen, da die Möglichkeit einer Beeinflussung durch Reststrom hier sehr erheblich ist.

Berechnete Funktion: $E = 0{\cdot}0482 \log J.10^4 + 0{\cdot}0666$.

Das Verhalten an Gold- und Platinelektroden ist hier, wie man erkennt, ein sehr gleichartiges. Bemerkenswert ist die Verschiedenheit der stromlosen Potentiale an den beiden Metallen, sowie am Golde vor und nach der Messung.

Elektrolytisches Silber.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äqu.

Potential stromlos vor der Messung: — 0·358.

„ „ nach der Messung: — 0·078(!) rasch negativer werdend.

Beginn mit hohen Strömen (144).

Mess-richtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
←	Potential	0·0867	0·1038	0·1200	0·1361	0·1511	0·1674	0·1869
→	„	0·0867	0·1028	0·1192	0·1345	0·1499	0·1676	0·1833
←	„	0·0821	0·0978	0·1147	0·1310	0·1476	0·1644	—
→	„	0·0800	0·0963	0·1119	0·1285	0·1451	0·1626	0·1801
	Mittelwerte	0·0839	0·1002	0·1165	0·1325	0·1484	0·1655	0·1834
	Intervalle		163	163	160	159	171	179
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0545 \log J.10^4 + 0{\cdot}0643$.						
Berechnetes Potential		0·0835	0·0999	0·1163	0·1327	0·1491	0·1655	0·1819
	Δ	— 4	— 3	— 2	+ 2	+ 7	0	— 15
	Max. relative Abw.							1·3%

Die Potentialintervalle sind hier grösser als am Golde und Platin, d. h. der Potentialanstieg ist rascher, die Elektrode ist polarisierbarer, ihre Kurve (Fig. 5) verläuft flacher.

Die Funktion, welche den Gang der Potentiale empirisch darstellt, unterscheidet sich in ihrer additiven Konstante nicht wesentlich von den an Gold und Platin gefundenen Funktionen, dagegen ist die multiplikative Konstante vor dem Logarithmus erheblich höher, den grössern Intervallen entsprechend.

Im Verlaufe des Versuchs zeigen die Potentialwerte, wie ein Vergleich der einzelnen Messreihen erkennen lässt, eine Tendenz negativer zu werden.

Bemerkenswert ist die enorme Veränderlichkeit des stromlosen Potentialwertes, sowie seine Verschiedenheit an den drei Edelmetallelektroden, die sich im übrigen so ähnlich verhalten. Offenbar ist es die verschiedene Gassättigung — mit Luft, wenn vorher noch nicht polarisiert war, mit Wasserstoff nach kathodischer Polarisation —, die hier bestimmend wirkt und ihn zu einem Zufallswerte macht. Völlig anders verhalten sich in dieser Hinsicht Elektroden, an denen umkehrbare Reaktionen sich abspielen, z. B. eine Chinon—Hydrochinonelektrode, wie später, ausführlich an anderm Orte gezeigt werden soll.

Eisen.

Versuch 1.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äq.

Potential stromlos: — 0·115, rasch negativer werdend.

Beginn mit hohen Strömen (144).

Messrichtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
←	α. Potential	0·1544	0·1875	0·2176	0·2578	0·3009	0·3408	0·3770
→	β. „	0·1724	0·2088	0·2498	0·2961	0·3300	0·3568	0·3784
←	γ. „	0·1504	0·1906	0·2277	0·2688	0·3079	0·3404	—
→	δ. „	0·1514	0·1916	0·2352	0·2732	0·3025	0·3460	0·3750
	Mittelwerte	0·1572	0·1946	0·2326	0·2740	0·3132	0·3460	0·3766
	Intervalle		374	380	414	392	328	307
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1246 \log J.10^4 + 0{\cdot}1149.$						
Berechnetes Potential		0·1588	0·1963	0·2338	0·2713	0·3088	0·3463	0·3838
	Δ	+ 16	+ 17	+ 12	— 27	— 44	+ 3	+ 72
Max. relat. Abweich.								3·2%

Im Vergleiche mit den Ergebnissen an den Edelmetallen bilden einen charakteristischen Unterschied die bedeutend, zum Teil über 0·2 Volt positivern Potentiale bei korrespondierenden Stromstärken. Um die gleiche Stromstärke zu erzielen, müssen wir also hier die Elektrode bedeutend weiter gegen den Wasserstoff zu drängen. Dies ist um so auffallender, als der Potentialwert im stromlosen Zustande ungefähr eben da liegt, wo er auch am Platin gefunden wurde. Es besteht also hier gegenüber den Verhältnissen an den Edelmetallen eine sehr bedeutende Reaktionshemmung.

Die Potentiale, bezw. der Verlauf der einzelnen Messreihen zeigen gegeneinander erhebliche Unterschiede. Ihr Mittel lässt sich hier minder genau wie früher durch eine logarithmische Funktion darstellen.

Die zum selben Strome gehörigen Potentialwerte sind, wenn sie bei steigenden Strömen erreicht werden, durchwegs positiver als bei fallenden Strömen. Diese Unterschiede der korrespondierenden Potentiale sind zwischen den zwei ersten Reihen α und β sehr viel grösser als zwischen den beiden letztern Reihen, d. h. der Elektrodenzustand wird allmählich stabiler.

Vergleicht man die Intervalle der aufwärts gemessenen Reihe β mit denen der abwärts gemessenen Reihe γ, so erkennt man, dass γ sich weit mehr einer logarithmischen Funktion nähert.

β.	364	410	463	439	268	216
γ.	402	436	380	393	336	289

Das scharfe Ansteigen der Differenzen in β und nachherige rasche

Sinken bringt es mit sich, dass in der graphischen Darstellung (Fig. 5) die Kurve fast geknickt erscheint.

Diese Beobachtungen besagen: Geht man von niedern zu höhern Stromstärken über, ist also die Elektrode vorher mit niedern Strömen polarisiert worden, so zeigt sie sich weniger „aktiv“ — reduktionsfähig —, als wenn sie kurz vorher mit höhern Stromstärken behandelt worden ist, d. h. wenn „abwärts“ gemessen würde. Die erworbene Aktivität ist zunächst keine beharrliche. Beim erneuten Auf- und Abmessen wird der Zustand aber immer stabiler, die Kurven rücken zusammen, wie auf Fig. 5 ersichtlich.

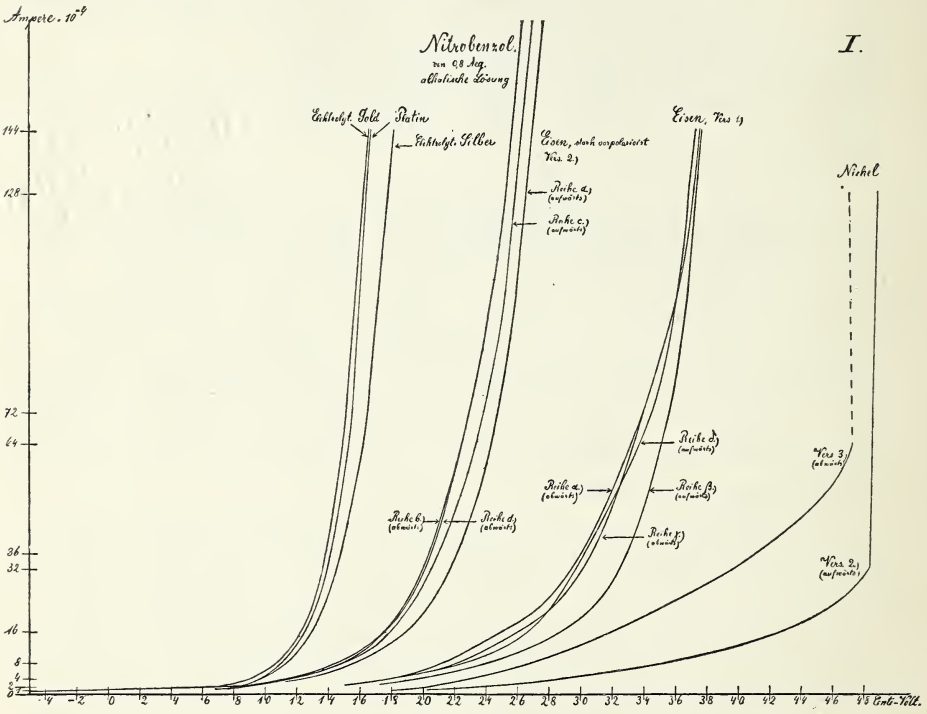

Fig. 5.

Die Elektrode strebt also unter dem Einflusse dauernder Polarisation allmählich einem stabilen Zustande zu, wobei gleichzeitig die Abhängigkeit des Potentials vom Strome sich immer genauer durch eine logarithmische Funktion ausdrücken lässt.

Charakteristisch ist die Erhöhung, welche die Intervalle der Potentialwerte gegenüber denen, die an den Edelmetallen beobachtet wurden, zeigen. Sie sind hier mehr als doppelt so hoch. Dementsprechend er-

gibt sich auch eine in gleichem Masse vergrösserte Konstante vor dem Logarithmus der berechneten Funktion. Gleichzeitig ist auch die zweite Konstante, entsprechend einer parallelen Verschiebung der Potentiale nach der positiven Seite, bedeutend erhöht.

Versuch 2.

Ohne Depolarisator, Potential stromlos: — 0·001 Volt, Reststrom bei Potential 0·300 Volt: $0{\cdot}1.10^{-4}$ Amp.

Die Elektrode wurde $1^1/_2$ Stunden mit wechselnden Strömen — bis 22.10^{-4} Amp. — polarisiert, darauf der Apparat entleert, mit frischem Elektrolyt gefüllt, nochmals $^1/_4$ Stunde mit Wasserstoff entwickelnden Strömen polarisiert und sodann Depolarisator in steigenden Mengen zugefügt unter Durchführung eines auf Seite 33 zu beschreibenden Versuches, im Verlaufe dessen die Elektrode bei der konstanten Stromstärke 3.10^{-4} Amp. durch $^1/_4$ Stunde dauernde Polarisation erfuhr. Sodann wurde nachstehende Messung durchgeführt, — ohne dass die Polarisation eine Unterbrechung erlitt.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-4}$ Äq.

Beginn mit niedern Strömen (1·6).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	1·6	3·2	6·4	12·8	25·6	51·2	102·4	204·8	409·6
→	a. Potential	—	0·1131	0·1473	0·1782	0·2092	0·2356	0·2600	0·2857	0·3137
←	b. „	0·0760	0·1076	0·1373	0·1678	0·1924	0·2160	0·2450	0·2730	
→	c. „	0·0760	0·1008	0·1373	0·1717	0·1978	0·2248	0·2530	0·2808	0·3137
←	d. „	0·0682	0·1073	0·1358	0·1630	0·1944	0·2170	0·2450	0·2740	
	Mittelwerte	0·0734	0·1073	0·1394	0·1703	0·1985	0·2234	0·2508	0·2783	0·3137 [1])
	Intervalle		339	321	309	282	249	276	275	[354]
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}0936 \log J.10^4 + 0{\cdot}0636$								
Berechnetes Potential			0·1108	0·1390	0·1672	0·1955	0·2236	0·2518	0·2800	
	Δ		+ 35	— 4	— 31	— 30	+ 2	+ 10	+ 17	

Maximale relative Abweichung: 2·1%.

Der Versuch zeigt die gleichen Eigentümlichkeiten wie der vorangehende. Aber die Potentialwerte sind viel negativer, liegen also denen der Edelmetalle bedeutend näher; sie unterscheiden sich bis um etwa 0·11 Volt von denen des vorigen Versuchs, wie ein Blick auf die Kurventafel lehrt, — direkter Vergleich aus den Zahlen ist nicht möglich, da hier andere Stromstärken gewählt waren.

Das Verhalten der Elektrode liegt jetzt in der Mitte zwischen ihrem Verhalten im vorigen Versuche und dem der Platinelektrode, sie ist „edler“ geworden. Es handelt sich hierbei nicht nur um eine parallele Verschiebung der Kurve, sondern auch die Krümmung derselben ist verändert, indem sie sich dem Charakter der Edelmetallkurven nähert. Dieser Umstand kommt mathematisch in der Verkleinerung der Konstante

[1]) Das Potential des höchsten Stromwertes ist nicht in Rechnung gezogen, da bei so hohen Stromdichten bereits Diffusionseinflüsse auftreten.

vor dem Logarithmus der berechneten Funktion zum Ausdrucke und ebenso erscheinen natürlich die Potentialintervalle entsprechend vermindert.

Wie bei Versuch 1 biegt auch hier die Kurve beim ersten „Aufwärtsmessen“ stark aus, beim zweiten Male weniger; die abwärts gemessenen Kurven decken sich fast völlig, wie überhaupt die Schwankungen der Potentialwerte geringer und gleichzeitig der logarithmische Gang ausgeprägter, die Potentialintervalle konstanter sind.

Der vorliegende Versuch unterscheidet sich von dem vorigen durch eine zweistündige kathodische Polarisation, der die Elektrode unmittelbar vor Versuchsbeginn unterworfen worden war, sonst noch durch die grössere Ausdehnung des Messbereichs (höchste Stromdichte hier 2·73 Ampère pro qdm, in dem frühern Versuche 0·96 Ampère pro qdm). Ersterm Umstande kommt offenbar die hauptsächliche Bedeutung zu, denn das edelmetallähnlichere Verhalten zeigt sich schon in der ersten Messreihe. Der Schluss ist sonach berechtigt, dass die Elektrode unter der Wirkung der vorangegangenen andauernden Polarisation in einen „aktivern“ Zustand versetzt worden ist, die zugeführte elektrische Energie wird an ihr jetzt rascher verbraucht.

Versuch 3.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten durch 10 Minuten mit Strom $100 . 10^{-4}$ Amp. — heftige Wasserstoffentwicklung — polarisiert, sodann Depolarisator in steigenden Mengen hinzugefügt während $^1/_4$stündiger kontinuierlicher Polarisation mit Strom $5 . 10^{-4}$ Amp. (vergl. Versuch 5 Seite 34). Darauf war circa 10 Minuten der Strom unterbrochen. Sodann wurde sofort die nachstehende Messung ausgeführt. Die Ströme zeigten hierbei, besonders bei den niedern Werten in der aufwärts gemessenen Reihe auffallend heftige Pulsationen, während die Potentiale beständig die Tendenz hatten zu sinken, infolgedessen die Messung nur sehr langsam vorgenommen werden konnte. Bei Strom $128 . 10^{-4}$ Amp. wurde 15 Minuten verweilt und das Potential beobachtet, das hierbei allmählich um mehr als 0·04 Volt negativer wurde.

Beim darauf folgenden Abwärtsmessen war jede Spur der Pulsationen verschwunden, das Potential wurde hier bei jedem Stromwerte durch 5 Minuten kontrolliert. Es ergaben sich folgende Daten.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0·8 . 10^{-3}$ Äq.

Beginn mit niedern Strömen (1).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $. 10^{-4}$	1	2	4	8	16	32	64	128	
→	α. Potentiale	0·0780	0·1185	0·1580	0·1984	0·2468	0·2940	0·3153	0·3472	nach 15 Min. langer Polarisation.
	Intervalle	405	395	404	484	473	212	319		
←	β. Potentiale	—0·0660	—0·0118	0·0652	0·1135	0·1518	0·1991	0·2531	0·3062	
	Intervalle	542	770	483	383	473	540	531		
Potentiale n. 5 Min.		—0·0454	—	—	0·1125	0·1548	0·1991	0·2516	—	

Die Kurve der aufwärts gemessenen Reihe (Fig. 6) verläuft zunächst, wie auch die Potentialintervalle erkennen lassen, flach mit einer Ausbiegung, um dann plötzlich — Knickpunkt — scharf anzusteigen, — die Aktivierung der Elektrode ist mit einem Male stark vermehrt worden. Die 15 Minuten dauernde Polarisation mit Strom 128 aktiviert die Elektrode weiter. Ihr Zustand ist jetzt ein stabilerer geworden, die Pulsationen haben aufgehört. Diese eigenartigen Pulsationen in der aufsteigenden Reihe treten in der Weise auf, dass die Nadel des Strommessers steigt, dann plötzlich zurückschlägt, um das Spiel zu wiederholen. Ähnliche Pulsationen sind auch von Haber früher gelegentlich der Reduktion von Nitrobenzol an Platinelektroden beobachtet worden. Eine Zurückführung derselben auf periodisch auftretende Übergangswiderstände, wie in einem von Küster und Koelichen beschriebenen Falle[1]), ist hier ausgeschlossen. Es handelt sich vielmehr hier um periodisch auftretende Aktivierungserscheinungen, wie insbesondere im Zusammenhange mit weiterhin zu beschreibenden Beobachtungen klar wird.

Es ist bemerkenswert, dass die Strompulsationen in der beschriebenen Art in den frühern Versuchen kaum oder doch nur sehr geringfügig auftraten. In dem vorliegenden Versuche war nun die Elektrode vorher längere Zeit stark polarisiert, dann aber der Strom durch 10 Minuten gänzlich unterbrochen worden. Vorher hatte sich offenbar bereits ein aktiverer Elektrodenzustand ausgebildet. Diese Zustände verschwinden, wie wir weiterhin sehen werden, bei Stromlosigkeit oder schwächen sich sehr ab, um sich nachher aber in viel kürzerer Zeit wieder auszubilden, als dies vom ursprünglichen Zustande der Elektrode aus gelingt. Es bleibt eine Prädisposition für die Entstehung derselben zurück. Es ist sehr naheliegend anzunehmen, dass die so bedingte raschere Ausbildung der Aktivität Anlass zu den Pulsationen gibt, insbesondere wenn sie an manchen Stellen der Elektrode — vielleicht infolge gerade dort zurückgebliebener „Keime“ für ihre Entstehung — rascher als an andern vor sich geht, und dann ein plötzlicher Ausgleich eintritt.

Versuch 4.

ging der unter 2, Seite 31, beschriebenen Messung unmittelbar voran. Nachdem die Elektrode in der dort erwähnten Art im reinen Elektrolyten durch $1^3/_4$ Stunden polarisiert war, wurden steigende Mengen Nitrobenzol zugesetzt und die bei dem konstanten Strome von 3.10^{-4} Amp. auftretenden Potentiale gemessen.

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom: 3.10^{-4} Amp.

---

[1]) Achte Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellsch. 1901; Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 629.

Konzentration in Äquiv..10^{-3} im ccm	0·025	0·05	0·1	0·2	0·417	0·8
Potentiale	0·2320	0·2065	0·1788	0·1546	0·1294	0·1106
Hieraus berechnet sich die Funktion: $E = -0{\cdot}0815 \log C.10^4 + 0{\cdot}2626$[1]).						
Berechn. Potential	0·2301	0·2056	0·1811	0·1566	0·1305	0·1074
Δ	— 19	— 9	+ 23	+ 20	+ 11	— 32
Maximale relative Abweichung 2·6 %.						

Versuch 5.

ist im Zusammenhang mit Versuch 3, Seite 32, analog wie Versuch 4 ausgeführt worden. Er unterscheidet sich von letzterm indes dadurch, dass die vorangegangene Polarisation intensiv war, aber nur 10 Minuten andauerte, ferner aber durch eine etwas veränderte Messweise. Nachdem nämlich jeweils bei konstantem Strom, — als solcher war hier 5.10^{-4} Amp. gewählt — das Potential abgelesen worden, wurde auf der Messbrücke ein konstanter Potentialwert eingestellt und nun rasch der zugehörige Stromwert gesucht, worauf der Strom sofort wieder auf 5.10^{-4} Amp. zurückreguliert und nochmals bei diesem Strom das Potential eingestellt wurde. Es ergaben sich folgende Daten:

a. Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom : 5.10^{-4} Amp.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
Potentiale 1. Ablesg.	0·2938	0·2627	0·2330	0·2064	0·1842	0·1620
„ 2. „	0·2968	0·2667	0·2360	0·2094	0·1857	0·1625
Mittelwerte	0·2953	0·2647	0·2345	0·2079	0·1850	0·1622
Intervalle	306	302	266	229	228	
Berechnete Funktion: $E = -0{\cdot}0884 \log C.10^4 + 0{\cdot}3266$						
Berechnet. Potential	0·2914	0·2648	0·2382	0·2116	0·1850	0·1584
Δ	— 39	+ 1	+ 37	+ 37	0	— 38
Maximum relativer Abweichung 2·9 %.						

b. Variabel: Konzentration — Strom. Konstant: Potential : 0·2705 Volt.

Strom in Amp..10^{-4}	3·3	5·2	9·0	13·5	20·5	30·1
Verh.: $\frac{J^{1.57}}{C}$ = konst.	26·1	26·6	31·5	29·7	28·7	26·4

In den beiden korrespondierenden Versuchen 2 (S. 31) und 4 (S. 33) war durch Vergleich von Potential und Stromstärke bei konstanter Konzentration — Versuch 2 — eine Kurve ermittelt worden, die sich angenähert durch die Funktion:

$$E = 0{\cdot}0936\, J.10^4 + 0{\cdot}0636$$

ausdrücken liess, während für die Beziehung des Potentials zur Konzentration sich aus den Daten von Versuch 4 eine Funktion:

$$E = -0{\cdot}0815 \log C.10^4 + 0{\cdot}1149$$

[1]) C bedeutet die Konzentration.

rechnen liess. Daraus lässt sich leicht auf die Beziehung schliessen, in der Strom und Konzentration hier stehen müssen. Es ist:

$$0{\cdot}0936\, I.10^4 + 0{\cdot}0636 = -0{\cdot}0815 \log C.10^4 + 0{\cdot}1149,$$

woraus folgt, nachdem man den Wert 0·0936 in 0·0815.1·15 zerlegt hat:

$$\frac{I^{1{\cdot}15}}{C} = \text{konstant}.$$

Theoretisch und nach den Befunden von Haber[1]), sowie Haber und Russ[2]) bei der Nitrobenzolreduktion an Platinkathoden würde man die Beziehung $\frac{I}{C} = \text{konstant}$ erwarten.

Im Versuche 5 ist neben der Beziehung von Potential zur Konzentration das Verhältnis von Strom und Konzentration direkt ermittelt und zu:

$$\frac{I^{1{\cdot}57}}{C} = \text{konstant}$$

gefunden worden. Die bedeutende Abweichung, und zwar Vergrösserung des Exponenten gegen den aus den Versuchen 2 und 4 ermittelten ist nicht unverständlich. In Versuch 5 bewirkt der unvermittelte Übergang von einem Stromwerte zu einem sehr verschiedenen andern Stromwerte, dass grosse Unterschiede in der Polarisierbarkeit — Aktivierung — der Elektrode auftreten. Bei konstantem Strome hingegen und auch bei successive steigenden und abnehmenden Strömen ist die Aktivierung eine viel gleichförmigere. Dem entsprechend unterscheidet sich die im erstern Falle gefundene Funktion recht erheblich von dem aus den beiden letztgenannten Fällen abgeleiteten Verhältnisse.

Die Ergebnisse der Versuchshälfte a. zeigen, dass hier eine stärkere Reaktionshemmung vorhanden ist als in dem analogen vorhergehenden Versuche 4. Die höhern Potentialintervalle und die höhern Konstanten der aus dem Versuche berechneten Funktion lassen dies erkennen. Ein direkter Vergleich der Potentialwerte mit denen des Versuchs 4 ist untunlich, da dieser bei Strom 3.10^{-4}, jener bei 5.10^{-4} Amp. ausgeführt ist. Man kann aber durch Interpolation auf Grund der vorherigen Versuche leicht erkennen, dass die Werte des vorigen Versuchs nicht unerheblich, im Mittel etwa 0·03 Volt negativer liegen würden.

Die Erklärung hierfür ist offenbar wieder darin zu suchen, dass dem Versuche 4 eine längere — eine $1^3/_4$stündige — Polarisation als dem Versuche 5 — 10 Minuten — voranging.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 193 (1900).

[2]) Vergl. Anmerkg. Seite 3.

Nickel.

Versuch 1.

Ohne Depolarisator, Potential stromlos: — 0·248 Volt, Reststrom bei Potential 0·490 (!) Volt $0{\cdot}1 . 10^{-4}$ Amp.

Die Elektrode wurde 10 Minuten mit Strom $100 . 10^{-4}$ Amp. — starke Wasserstoffentwicklung —, weiter durch 10 Minuten mit wechselnden Strömen polarisiert, und sodann Nitrobenzol in steigenden Mengen zugesetzt während $^1/_2$stündiger Polarisation mit einer Stromstärke von $5 . 10^{-4}$ Amp. Sodann erfolgte nachstehende Messung.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8 . 10^{-3}$ Äquiv.

Beginn mit hohen Strömen (64).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $. 10^{-4}$	stromlos	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	0·0385 rasch sinkend	—	0·1452	0·1728	0·2058	0·2511	0·3038	0·3568
	Intervalle			276	330	453	527	530	

Versuch 2.

Die Anordnung des vorigen Versuchs blieb 2 Stunden stromlos stehen. Nach dieser Zeit wurde, ohne dass vorher eine neuerliche Polarisation stattfand, der vorliegende Versuch durchgeführt. Jeder Stromwert wurde 3 Minuten gehalten und je zwei Potentialablesungen vorgenommen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8 . 10^{-3}$ Äquiv.

Beginn mit niedern Strömen (1).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $. 10^{-4}$	stromlos	1	2	4	8	16	32	64	128
→	Potentiale	—0·3180	0·1995	0·2394	0·2898	0·3578	0·4303	0·4880	0·4906	0·4944
	Pot. n. 3 Min		0·2055	0·2394	0·2868	0·3533	0·4273	0·4790	0·4816	0·4861
	Mittelwerte	—0·3180	0·2025	0·2394	0·2883	0·3556	0·4288	0·4835	0·4861	0·4903
	Intervalle		369	489	673	732	546	027	042	

Von Strom 32 ab trat heftiges Pulsieren der Ströme auf in der früher beim Eisen beobachteten Art.

Man erkennt, dass die beim Eisen — und in schwacher Weise beim Silber — im Vergleiche mit dem Verhalten des Goldes und Platins beobachtete höhere Polarisierbarkeit — relative Reaktionshemmung — hier noch weit ausgeprägter auftritt und im Zusammenhange damit auch die „Aktivierung“ der Elektrode unter dem Einflusse der dauernden Stromwirkung.

Vorhergehende andauernde Polarisation — Versuch 1 — drückt die Potentialwerte, resp. den Kurvenverlauf etwa in die Gegend herab, in der sie beim Eisen ohne vorherige Polarisation lagen.

In Versuch 2, der ohne unmittelbar vorhergehende Polarisation ausgeführt ist, zeigt sich die Reaktionshemmung und zugleich der fortschreitende Einfluss der Polarisation in charakteristischer Weise. Der

Versuch ist mit dem Versuche 3 (S. 32) am Eisen vergleichbar, doch war im vorliegenden Falle die Elektrode längere Zeit als dort stromlos verblieben. In beiden Fällen sehen wir erst den flachen Verlauf der Kurve (Fig. 5, I und 6, II), bis mit einmal eine scharfe Umbiegung, ein Knickpunkt, auftritt. Hier sind nun diese Verhältnisse viel excessiver ausgebildet als am Eisen. Der Knick der Kurve ist nahezu rechtwinklig.

Der vorliegende Versuch lässt deutlich erkennen, dass die Aktivierung der Elektrode unter der Stromwirkung umso rascher vor sich geht, mit je höhern Strömen man polarisiert. Während beim niedersten Strome 1 das Elektrodenpotential nach 3 Minuten noch um 0·006 Volt gestiegen war — wohl infolge der zunächst allmählich vor sich gehenden Sättigung des Elektrodenmetalls mit Wasserstoff —, sehen wir bald, wie mit steigenden Strömen jene aktivierende Wirkung der Polarisation immer stärker hervortritt, um schliesslich nach Strom 32 mit einmal so zu erstarken, dass die Kurve einen rechtwinkligen Knick bildet.

Bemerkenswert ist der grosse Unterschied der stromlosen Potentiale in Versuch 1 und 2. Es gilt hierfür das Seite 28 Gesagte.

Versuch 3.

Nach Beendigung des vorigen Versuchs wurde der letzte Stromwert 128.10^{-4} Ampère allmählich gesteigert und die Elektrode beobachtet. Um ihr Aussehen besser zu erkennen, stellte ich die mechanische Rührung ab und hielt nur durch heftiges Durchleiten von Stickstoff den Elektrolyten in Bewegung. Bei Strom 500.10^{-4} Ampère trat mit einmal über die ganze Fläche der Elektrode lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Ich polarisierte mit diesem Strome etwa fünf Minuten und stellte sodann wieder Strom 128.10^{-4} Ampère ein[1]). Das Potential bei diesem war jetzt 0·4350 Volt. Es stieg nunmehr, im Gegensatz zum vorherigen Verhalten, allmählich an. Nachdem der Wert während zwölf Minuten ständig gestiegen war, blieb er konstant bei 0·4722 Volt, worauf nachstehende Messung wieder mit zweimaliger Ablesung nach je drei Minuten vorgenommen wurde.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-4}$ Äqu.

Beginn mit hohen Strömen (128).

Messrichtung	Stromstärke in Ampère. 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·1785	0·2025	0·2260	0·2645	0·3162	0·3945	0·4750	0·4722
	Pot. nach 3 Min.	0·1830	0·2070	0·2336	0·2727	0·3251	0·4005	0·4727	0·4722
	Mittelwerte	0·1808	0·2048	0·2298	0·2686	0·3207	0·3975	0·4738	0·4722
	Intervalle		240	250	388	521	768	763	—

Zu erwähnen ist, dass zwischen Strom 128 und 64 der Stromkreis etwa eine halbe Minute infolge Lösung eines Kontaktes offen war.

Der Versuch zeigt interessanterweise die Umkehrung des früher beobachteten Verhaltens. Sämtliche Potentiale steigen jetzt allmählich

[1]) nachdem die Rührvorrichtung wieder in Gang gesetzt war.

an. Die Elektrode vermag also den ihr durch die vorangegangene kurze aber intensive Polarisation mit Strom 500 mitgeteilten aktivern Zustand bei den niedern Stromstärken nicht mehr festzuhalten, sondern verliert ihn allmählich. Dieses Verhalten hatte ich später in andern Fällen noch oft zu beobachten Gelegenheit.

In dem Momente der Stromunterbrechung zwischen 128 und 64 ist dieses Verlieren des aktivern Zustandes besonders rasch vor sich gegangen, so dass wir nachher bei Strom 64 ein höheres Potential finden als vorher bei dem doppelt so hohem Strome 128[1]).

Ein Vergleich der Kurven[2]) der Versuche 1, 2 und 3 zeigt, dass die des letztgenannten zwischen denen von 1 und 2 liegt. Das entspricht der Art der Vorpolarisation der Elektrode in den drei Fällen. In Versuch 1 war diese von langer Dauer, in 3 intensiv, aber kurz, und es fand eine Unterbrechung statt, in 2 endlich war die Elektrode vor dem Versuche zwei Stunden lang stromlos geblieben. Demgemäss unterscheidet sich ihre Aktivität und der Verlauf der Kurven, von denen diejenige des Versuchs 1 sich verhältnismässig am meisten denen der Edelmetalle zuwendet.

Versuch 4.

Nach Beendigung der eben angeführten Messreihe versuchte ich bei ungeänderter Anordnung, also gleichmässig laufender mechanischer Rührung den Wasserstoffentwicklungspunkt zu ermitteln. Bei Strom 680.10^{-4} Amp. und Potential 0·721 Volt liess sich das erste Auftreten von Wasserstoffbläschen feststellen.

Nach Beobachtung des Potentials merkte ich, dass der Strom inzwischen sich von selbst etwas gehoben hatte und fortfuhr zu steigen. Nach einigen Minuten hatte er den Wert 710 erreicht. Hier beobachtete ich wieder das Potential und fand, dass es auf 0·666 Volt gegangen, also bei einem um 30.10^{-4} Amp. höhern Strom um 0·055 Volt edler war.

Als ich jetzt meine Aufmerksamkeit der Elektrode zuwandte, bemerkte ich, dass an ihr jede Spur von Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Ich steigerte nunmehr den Strom unter ständiger Beobachtung der Elektrode. Bei Strom 870 war noch keine Spur einer Wasserstoffentwicklung aufgetreten. Hier wurde wieder das Potential geprüft, es betrug 0·615 Volt. Es war sonach trotz der Stromsteigerung nicht nur nicht gestiegen, sondern sogar noch weiter gefallen.

Der Strom wurde weiter unter Beobachtung der Elektrode gesteigert. Ich erreichte 1000.10^{-4} Amp., das Potential war hierbei fast ungeändert 0·618 Volt: bei Strom 1100 war noch immer keine Spur einer Wasserstoffentwicklung zu konstatieren, das Potential stand unverändert bei 0·618.

---

[1]) In der graphischen Darstellung (Fig. 5) ist dies Verhalten durch die punktierte Linie gekennzeichnet.

[2]) Kurve 1 fehlt in der graphischen Darstellung, sie fällt in die Kurven des 1. Versuchs am Eisen.

Um mit dem Strome höher gehen zu können, musste ein neuer Akkumulator eingeschaltet werden, infolgedessen durch etwa 1—2 Minuten Stromlosigkeit herrschte. Danach wurde der Strom auf 1150 eingestellt, — starke Wasserstoffentwicklung trat sofort ein, das Potential ergab sich zu 0·895 Volt.

Nun schaltete ich den Strom durch eine Viertelstunde aus.

Danach wurde Strom 1000 hindurchgesandt. Sofort fand heftigste Wasserstoffentwicklung statt, das Potential lag über 0·9 Volt. Ich steigerte den Strom weiter auf 1100 und überliess das System sich selbst. Bald wurde die Wasserstoffentwicklung schwächer und war nach einigen Minuten kaum mehr sichtbar; das Potential betrug jetzt nur noch 0·665 Volt, nach einigem weitern Zuwarten lag es bei 0·620, während keine Spur einer Wasserstoffentwicklung mehr wahrnehmbar war.

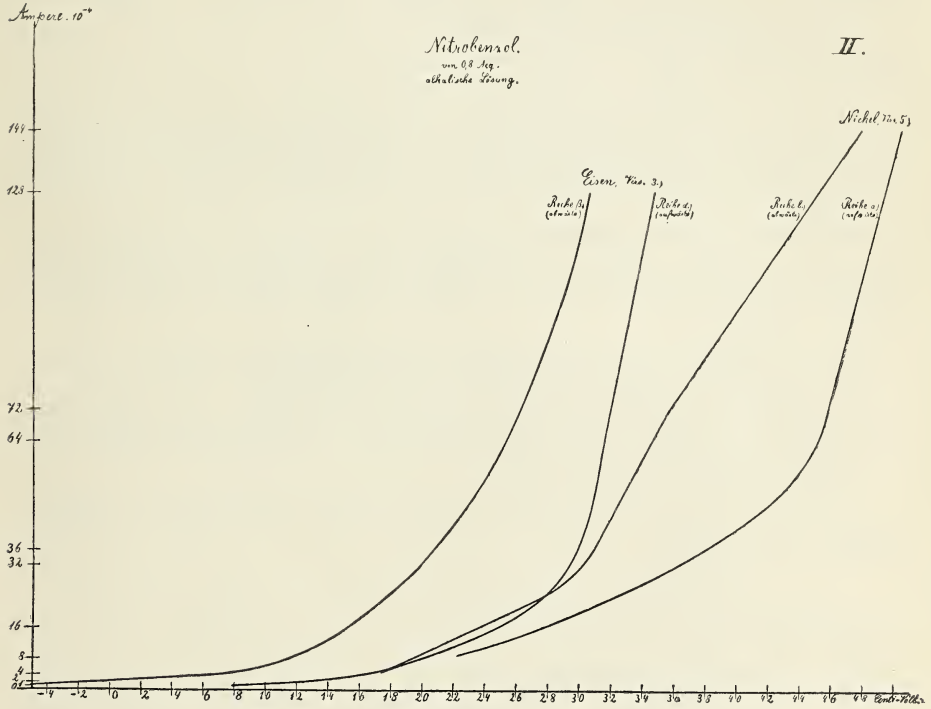

Fig. 6.

Nun wurde ein Strom von 1500.10⁻⁴ Amp. eingeschaltet, das Potential lag hierbei über 0·9 Volt, es fand heftigste Wasserstoffentwicklung statt. Ich ging wieder auf Strom 1100 zurück, die lebhafte Wasserstoffentwicklung dauerte weiter an, das Potential lag jetzt hier über 0·9 Volt. Bald aber wurde es positiver, nach einigen Minuten betrug es 0·790 Volt, die Wasserstoffentwicklung, die bisher angedauert, wurde nun allmählich schwächer, während das Potential andauernd rasch sank. Bei 0·673 Volt verschwanden die letzten Bläschen an der Elektrode. Der Strom war 1100.10⁻⁴ Amp. geblieben.

Ich beobachtete jetzt, während das System sich selbst überlassen blieb, den weitern Gang der Potentiale und Stromwerte.

Es betrug um:

Zeit	6 Uhr 5 Min.	6 Uhr 20 Min.	6 Uhr 30 Min.	6 Uhr 45 Min.
Strom in Amp. 10^{-4}	1100	1080	1040	1000
Potential	0·635	0·590	0·570	0·541

Um 6 Uhr 50 Min. versagte plötzlich die Rührung, der Strom sank auf 960, das Potential stieg auf 0·822, während zugleich Wasserstoffentwicklung einsetzte. Nachdem das Rührwerk wieder in Gang gesetzt war, stieg der Strom auf 990, das Potential betrug aber jetzt hier 0·659 Volt; die Wasserstoffentwicklung hatte wieder aufgehört, und die Werte änderten sich weiter wie folgt:

Zeit	6 Uhr 55 Min.	7 Uhr 3 Min.	7 Uhr 13 Min.	7 Uhr 24 Min.	7 Uhr 41 Min.
Strom in Amp. 10^{-4}	990	970	940	850	810
Potential	0·659	0·581	0·557	0·512	0·479

Nun verminderte ich den Strom auf:

Strom in Amp. 10^{-4}	600	500	400
Potential	0·423	0·409	0·385

Als ich auf 300 einstellen wollte, sprang der Strom infolge momentanen schlechten Kontakts an der Stromregulierbrücke einen Augenblick auf 0. Nachdem er sofort wieder auf 300 eingestellt worden war, fand sich hier ein Potential von 0·437 Volt (!).

Ich brach nun den Versuch ab und vergewisserte mich, dass die Lugginsche Kapillare in richtiger Weise an der Elektrode lag, sowie, dass die Elektrode ein durchaus normales unverändert blankes Aussehen zeigte, ebenso auch die Paraffinschicht unverletzt war.

Der Elektrolyt war natürlich infolge der hohen hindurchgegangenen Strommengen erheblich verändert — rot gefärbt und etwas getrübt.

Ein Strom von 1000.10^{-4} Amp. verbraucht in einer Stunde 0·0037 Äquivalente Nitrobenzol. Es dürften ca. 15 % des ursprünglich vorhandenen Nitrobenzols bei Versuchsschluss reduziert gewesen sein.

Mit der fortschreitenden Verarmung der Lösung an Depolarisator bei so hohen Strömen in so langer Versuchsdauer erklärt sich auch das spontane allmähliche Sinken der Stromstärke.

Der Versuch lässt in überraschender Weise die aktivierende Wirkung andauernder Polarisation mit hohen Strömen erkennen, und zwar zeigt er augenfällig, dass diese eigenartige Wirkung sich auf den Verbrauch der zugeführten elektrischen Energie durch den Depolarisator bezieht. Wird die Geschwindigkeit dieses Verbrauchs gesteigert, so hört die vordem gleichzeitig vorhandene Reaktion der Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff auf.

Von Interesse ist die starke Verminderung der Aktivität durch selbst ganz kurze Stromunterbrechung. Sie bestätigt schon geschilderte Beobachtungen.

Es ist bisher die Möglichkeit noch nicht erörtert worden, dass die beobachteten Reaktionsbeschleunigungen ihre Ursache nicht in einer Änderung des Elektrodenzustandes, sondern in dem Entstehen eines

Reaktionsproduktes haben könnten, dessen Bildung an gewissen Metallen, die zur Erreichung bestimmter Stromstärken hoch polarisiert werden müssen, besonders begünstigt wird. Wir wissen ja, dass das Auftreten von Reaktionsprodukten stark beschleunigend wirken kann. Allerdings bliebe bei einer solchen Auffassung der Sachlage ein grosser Teil der beobachteten anderweitigen Tatsachen unerklärt. Immerhin war diese Möglichkeit zu beachten.

Um sie zu prüfen, brachte ich sofort nach Beendigung des eben beschriebenen Versuchs in die Lösung, die bei demselben gedient, an Stelle der Nickelelektrode eine Platinelektrode gleicher Art und Grösse und polarisierte sie langsam mit steigenden Strömen unter gleichen Bedingungen wie vorhin. Erst ein Strom von 1400.10^{-4} Amp. liess am Rande der Elektrode Wasserstoffblasen auftreten, das Potential — mit der Kapillare in der Mitte der Elektrodenfläche gemessen — betrug hierbei ca. 0·52 Volt. Auch bei weiterer Steigerung bis auf Strom 1900.10^{-4} Amp. bleibt die Wasserstoffentwicklung auf den Rand beschränkt. Die Potentialverteilung über die Elektrodenfläche ist dabei eine ungleichförmige. Legt man den Kapillarfaden an den Rand, so erhält man ein um etwa 0·23 Volt höheres Potential, und da durch die starke Bewegung der Flüssigkeit infolge der heftigen Rührung, wie ich sie stets verwendete, die Lugginsche Kapillare immer ein wenig an der Elektrode hin und her gleitet, ist das Potential höchst unruhig. Die hohen Potentiale des vorigen Versuchs hingegen am Nickel zeigten nur relativ geringe Schwankungen.

Der Apparat wurde nun auseinandergenommen, gereinigt, wie immer bei neuem Versuche mit neuem Diaphragma versehen und mit frischer Elektrolytlauge beschickt. Ich polarisierte die Platinelektrode längere Zeit mit wechselnden Strömen, setzte dann frisches Nitrobenzol zu bis zur Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. pro Kubikcentimeter und steigerte nun wieder langsam den Strom. Erst bei Strom 2000.10^{-4} Amp. begann die Wasserstoffentwicklung am Rande der Elektrode, wobei die Mitte das Potential 0·36 Volt zeigte. Ein spontanes Aufhören der Wasserstoffentwicklung, Sinken des Potentials oder Steigen des Stromes konnte hier am Platin ebensowenig wahrgenommen werden wie an diesem Metalle in der obigen Lösung.

Die Stromstärke, bei der die Depolarisation nicht mehr ausreicht, und Wasserstoff auftritt, ist nach diesen Ergebnissen am Platin eine bedeutend grössere als am Nickel. In frischer Lösung liegt sie hierbei noch höher als in der durch Elektrolyse am Nickel veränderten. Das ist leicht erklärlich, da die Konzentration des Depolarisators in letzterer durch die langdauernde Elektrolyse mit hohen Strömen stark vermindert worden war.

Die Möglichkeit, dass die früher beobachtete Reaktionsbeschleunigung in einer Veränderung der Lösung ihren Grund haben könnte, ist damit ausgeschlossen.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden vergleichenden Versuche aber ist das folgende. Sie erweisen, dass es sich bei den beobachteten hohen Polarisationen an Nickel-, und wohl ebenso an Eisen-

elektroden, nicht um Übergangswiderstände handeln kann. Denn es lässt sich hier unabhängig von der Potentialermittlung erkennen, dass die Wasserstoffentwicklung an Platinelektroden erst bei dreifach höhern Stromdichten auftritt als an Nickelelektroden, dass man also an einer Platinkathode an dem Punkte, da eben Wasserstoff auftritt, dreimal so viel Nitrobenzol in der Zeiteinheit reduzieren kann, wie an einer Nickelkathode bei beginnender Wasserstoffentwicklung[1]). An letzterer wächst dann allmählich die Reduktionsfähigkeit, bleibt aber immerhin nur auf etwas mehr als die Hälfte derjenigen der Platinkathode beschränkt. Es ist dadurch sichergestellt, dass es sich tatsächlich um eine Verzögerung des Vorganges der elektrischen Reduktion durch die spezifische Metallwirkung einerseits, Beschleunigung derselben durch die aktivierende Polarisationswirkung anderseits handeln muss. Das spontane Steigen des Stromes unter gleichzeitigem Aufhören der Wasserstoffentwicklung charakterisiert letztere Wirkung unzweideutig als Beschleunigung der Reduktionsreaktion.

Versuch 5.

Die Nickelelektrode wurde in reinem Elektrolyten durch zehn Minuten mit Strömen von 20—40 Amp. 10^{-4} polarisiert, dann Nitrobenzol zugefügt und nachstehende Messung vorgenommen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Beginn mit hohen Strömen (144).

Messrichtung	Stromstärke in Ampère. 10^{-4}	4·5	9	18	36	72	144
←	a. Potentiale	0·1740	0·1965	0·2467	0·3087	0·3560	0·4796
	Intervalle		225	502	620	873	836
→	b. Potentiale	—	0·2231	0·2867	0·3785	0·4581	0·5050
	Intervalle		491	636	918	796	469

Die Messungen erfolgten hier im Gegensatze zu den vorigen Versuchen sehr rasch.

Der Versuch lässt wieder erkennen, dass die Elektrode durch die vorangegangene Polarisation einen aktivern Zustand angenommen hat, den sie dann bei niedern Strömen nicht völlig festzuhalten vermag, daher die zweite, aufwärts gemessene Reihe stark positiver liegt als die erste.

---

[1]) Durch eine höhere elektrochemische Wertigkeit des Reaktionsverlaufes am Nickel kann dies nicht verursacht sein. An Nickelkathoden geht nach Elbs (Zeitschrift f. Elektrochemie **5**, 109. 1898) die Reduktion zunächst nur bis zum Azobenzol, und zwar bei Stromdichten von 8—16 Amp. pro qdcm. Aber selbst Anilinbildung könnte nur die doppelte Strommenge verbrauchen.

Versuch 6.

Zur Kontrolle der frühern Befunde wurde hier wieder ein ähnlicher Versuch, wie er unter 4., Seite 38 beschrieben ist, angeschlossen und mit analogen Resultaten durchgeführt.

Bei Strom 500.10^{-4} Amp. und Potential 0·757 Volt begann Wasserstoffentwicklung. Dieselbe wurde rasch schwächer und verschwand bald, während der Strom spontan auf 515.10^{-4} Amp. gestiegen, das Potential auf 0·723 Volt gefallen war. Ich steigerte den Strom auf 522, wobei wieder Wasserstoffentwicklung begann, — Potential 0·727. Bald wiederholte sich das Spiel: die Wasserstoffentwicklung wurde immer schwächer, während der Strom spontan stieg, und das Potential sank, und bei Strom 527·5, Potential 0·681, war die Wasserstoffentwicklung verschwunden. Der Strom stieg weiter auf 530, wobei das Potential nur noch 0·647 betrug.

Nun steigerte ich den Strom beinahe auf das Doppelte bis 1010.10^{-4} Amp Stürmische Wasserstoffentwicklung fand statt, das Potential war 0·821 Volt. Wieder aber wird die Wasserstoffentwicklung allmählich schwächer und schwächer, der Strom steigt, das Potential fällt, und bei einem Stromwerte von 1030, Potential 0·729, ist sie kaum mehr sichtbar.

Jetzt ging ich mit dem Strome hinunter auf 576, Potential 0·606, sodann auf 288, Potential 0·456, und weiter auf 144, als plötzlich wiederum infolge schlechten Schlusses am Gleitkontakt durch kaum eine Sekunde Stromlosigkeit herrschte. Das Potential ergab sich danach bei Strom 144 zu 0·492, also wieder ungefähr zu dem Werte, den es bei diesem Strome vor der Polarisation mit starken Strömen am Ende des vorigen Versuchs gezeigt hatte.

Der rasch durchgeführte Versuch lässt erkennen, dass man durch rapide Stromsteigerung die Elektrode rasch stark aktivieren kann, dass die erworbene Aktivität aber schon durch eine momentane Unterbrechung des Stromes wieder fast völlig zum Verschwinden gebracht werden kann.

Nachstehend ist ein Vergleich der Potentiale bei der Wasserstoffentwicklung gegeben, die in den Versuchen beobachtet wurden. Bei der Schwierigkeit des Erkennens dieser Punkte in den gefärbten Depolarisationslösungen und bei den erheblichen Verschiedenheiten, die auftreten, je nachdem rasch oder langsam gearbeitet wird, können sie natürlich nur in ziemlich weiten Grenzen als angenähert gelten, und ich führe sie nur zur beiläufigen Orientierung an[1]). Die Wasserstoffentwicklung trat ein:

bei Strom	500	522	680
und Potential	0·757	0·727	0·728

im reinen Elektrolyten (ohne Depolarisator) bei Potential 0·76[2]).

Das Verschwinden des Wasserstoffs wurde konstatiert:

---

[1]) An der Platinelektrode sind diese Werte kaum vergleichbar wegen der erwähnten (Seite 41) Ungleichförmigkeit der Potentialverteilung bei der Wasserstoffentwicklung.

[2]) Das entspricht einer Überspannung im Sinne Casparis (l. c.) von 0·27 Volt, Caspari fand am Nickel in $^1/_1$-norm. Schwefelsäure 0·21 Volt.

bei Strom	515	527·5	1030	1100
und Potential	0·723	0·681	0·729	0·673

Das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode würde in der verwendeten alkoholischen Lauge der Rechnung nach bei 0·49 Volt liegen.

Versuch 7.

ging der unter 1. Seite 36 beschriebenen Messung unmittelbar voran. Er sollte, wie der analoge Versuch am Eisen (4., Seite 33), einen Anhalt über die Beziehung des Potentials zur Konzentration an der Nickelelektrode geben. Nachdem die Elektrode im reinen Elektrolyten durch 20 Minuten polarisiert war, wurde Nitrobenzol in Mengen, die die Konzentration jeweils verdoppelten, bei dem konstanten Strome 5.10^{-4} zugesetzt und nachstehende Daten erhalten:

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom: 5.10^{-4} Amp.

Konzentration im Äquiv..10^{-3}	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
Potentiale (Mittel aus je zwei Ablesungen)	0·3462	0·2886	0·2406	0·2113	0·1909	0·1748
Intervalle		576	480	293	204	161

Die Intervalle der Potentialwerte werden hier mit steigender Konzentration rasch kleiner. Eine Andeutung dieser Erscheinung zeigte auch die Eisenelektrode (vgl. Versuch 5, S. 34). Man findet dieses Verhalten noch in andern Fällen, wo starke Hemmungs- und Aktivierungserscheinungen beobachtet werden. An der Eisenelektrode war diese Änderung der Intervalle so geringfügig, dass sie noch annähernd konstant erschienen, und der Kurvenverlauf sehr annähernd sich durch eine logarithmische Funktion darstellen liess. Hier ist davon keine Rede mehr. Im Vergleich zu dem logarithmischen Verlaufe der Eisenkurve nimmt hier die Polarisierbarkeit anfangs rascher, später langsamer mit steigender Konzentration ab wie dort, die Kurve zeigt hier gegenüber jener eine Ausbiegung (Fig. 7, III).

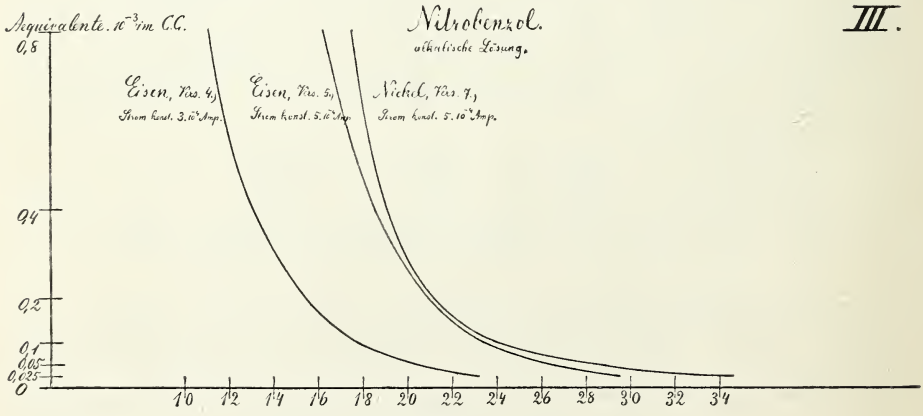

Fig. 7.

Nachstehend ist eine Zusammenstellung derjenigen Versuchsergebnisse verzeichnet, welche sich in Gleichungen von der Form:

$$E = k \log I \pm K$$

darstellen liessen. Daneben ist jeweils derselbe Ausdruck in der umgerechneten Form:

$$E = k \log \frac{I}{K_a . C}$$

gegeben. Die Werte K_a stellen dann, wie früher Seite 19 gezeigt worden ist, im Sinne der Theorie ein Mass der Geschwindigkeitskonstante des Reduktionsvorganges dar.

Metall und Vorbehandlung	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ pro ccm	Empirische Funktion $E = k \log I \pm K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_a C}$
Platin	0·8	$E = 0{\cdot}0482 \log I.10^4 + 0{\cdot}0666$	$E = 0{\cdot}0482 \log \frac{I}{0{\cdot}522 . 10^{-2} C}$
Elektrolyt. Gold	„	$E = 0{\cdot}0489 \log I.10^5 + 0{\cdot}0620$	$E = 0{\cdot}0489 \log \frac{I}{0{\cdot}673 . 10^{-2} C}$
Elektrol. Silber	„	$E = 0{\cdot}0545 \log I.10^4 + 0{\cdot}0643$	$E = 0{\cdot}0545 \log \frac{I}{0{\cdot}826 . 10^{-2} C}$
Eisen	„	$E = 0{\cdot}1246 \log I.10^4 + 0{\cdot}1149$	$E = 0{\cdot}1246 \log \frac{I}{1{\cdot}496 . 10^{-2} C}$
Eisen nach vorheriger andauernder Polarisation	„	$E = 0{\cdot}0936 \log I.10^4 + 0{\cdot}0636$	$E = 0{\cdot}0936 \log \frac{I}{2{\cdot}630 . 10^{-2} C}$
	Strom in Amp. 10^{-4}		
Eisen vorher schwach polarisiert	5	$E = -0{\cdot}0884 \log I.10^4 + 0{\cdot}3266$	$E = 0{\cdot}0884 \log \frac{I}{1{\cdot}010 . 10^{-2} C}$
Eisen vorher stark polarisiert	3	$E = -0{\cdot}0815 \log I.10^4 + 0{\cdot}2626$	$E = 0{\cdot}0815 \log \frac{I}{1{\cdot}770 . 10^{-2} C}$

Beim Vergleiche der Konstanten der verschiedenen Metallelektroden ergibt sich zwischen Platin und Gold keine erhebliche Verschiedenheit. Erheblicher unterscheidet sich das Silber vom Platin, und am stärksten differieren Eisen und Platin. Die früher (Seite 15 ff.) besprochene Doppelnatur in der Wirkung des Elektrodenmaterials äussert sich in der Erhöhung der Konstante K_a einerseits, der Konstante k anderseits an den genannten Metallen, besonders am Eisen. Die erstere Änderung deutet auf eine katalytische Reaktionsbeschleunigung; durch die zweite Änderung aber, deren Wirkung die der erstern stark überwiegt, erfährt der Vorgang an der betreffenden Elektrode — speziell am Eisen — gleichzeitig eine bedeutende Hemmung, — die Eisenelektrode polarisiert sich weit stärker als die Platinelektrode.

Zweifacher Natur ist auch die Wirkung der dauernden Polarisation, wie der Vergleich der Versuche am Eisen untereinander erkennen lässt.

Sie äussert sich einerseits in einer Erhöhung der Konstante K_a — katalytische Beschleunigung —, gleichzeitig aber in einer Erniedrigung der Konstante k. Beide Wirkungen unterstützen hier einander und bewirken Verminderung der Polarisierbarkeit.

II. Nitrobenzol in saurer Lösung.

Zu den vorliegenden Versuchen in saurer Nitrobenzollösung wurde ich angeregt durch die auffallende Beobachtung einer bedeutenden — katalytisch — beschleunigenden Wirkung, welche Goldelektroden auf die Reduktion des Chinhydrons in saurer Lösung ausüben.

Während bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung, wie wir sahen, das Gold als Elektrode sich dem Platin völlig gleich verhält, fand ich in dem erwähnten Falle ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Um zu ermitteln, ob es sich hierbei um eine Eigentümlichkeit der Chinhydronreduktion handelt, oder ob auch anderweitig beim Arbeiten in saurer Lösung solche Unterschiede hervortreten, stellte ich die hier folgenden Versuche an, die letztere Vermutung bestätigten. Dieselben sind nur mit den beiden Metallen, Platin und elektrolytisches Gold, ausgeführt worden.

Elektrolyt.

Dieser, von gleicher Art, wie ich ihn für die später zu beschreibenden Versuche mit Chinhydron benutzte, war eine alkoholisch-wässrige Schwefelsäure von folgender Zusammensetzung: 100 ccm einer wässrigen Schwefelsäure, die einen Gehalt von $3{\cdot}936 . 10^{-3}$ Äquivalent H_2SO_4 im Kubikcentimeter besass, wurden mit 95%igem Alkohol auf $^1/_2$ Liter aufgefüllt. Die so hergestellte alkoholische Säure hatte eine spezifische Leitfähigkeit von 0·0162 reziproken Ohms. Entlüftet wurde mit Kohlensäure (vergl. Seite 24).

Depolarisator.

Das verwendete Nitrobenzol war das gleiche wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Platin.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8 . 10^{-3}$ Äquiv. im ccm. Potential stromlos: — 0·750 Volt. Vorpolarisation mit Strom: $64 . 10^{-4}$ Amp. durch 5 Minuten. Beginn mit hohen Strömen (128).

Die Potentiale sind negativ!

Nach Durchführung der Messung steigerte ich den Strom unter Beobachtung der Elektrode und konstatierte das spurenweise Auftreten der ersten Wasserstoffbläschen bei 380, den Beginn erheblicher Wasserstoffentwicklung erst bei Strom $1000 . 10^{-4}$ Amp.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	1	2	4	8	16	32	64	128
←	α. Potentiale	0·2005	0·1802	0·1630	0·1417	0·1195	0·0960	0·0680	0·0445
→	β. „	—	0·1737	0·1470	0·1263	0·1018	0·0815	0·0652	0·0295
←	γ. „	—	0·1727	0·1530	0·1372	0·1170	0·0950	0·0710	0·0413
→	δ. „	—	—	0·1480	0·1323	0·1000	0·0775	0·0652	0·0295
	Mittelwerte	0·2005	0·1755	0·1528	0·1344	0·1096	0·0876	0·0673	0·0362
	Intervalle		250	228	183	249	219	203	311

Hieraus berechnet sich eine Funktion: $E = 0{\cdot}0754 \log I.10^4 - 0{\cdot}2000$.

Berechn. Potential		—	0·1772	0·1545	0·1318	0·1091	0·0864	0·0637	0·0410
	Δ		+ 17	+ 17	— 26	— 5	— 12	— 36	+ 48

Maximale relative Abweichung: 3·6%.

Elektrolytisches Gold.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm. Potential stromlos: — 0·70 Volt. Vorpolarisation mit Strom 8.10^{-4} Ampère durch 10 Minuten.

Die Potentialwerte sind negativ!

a. Beginn mit hohen Strömen (128).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	1	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·3944	0·3568	0·3280	0·3104	0·2927	0·2770	0·2627	0·2482
	Intervalle		[376]	[288]	176	177	156	144	145

Berechnete Funktion: $E = 0{\cdot}0530 \log I.10^4 - 0{\cdot}3583$.

Berechn. Potential		—	—	0·3264	0·3105	0·2945	0·2786	0·2626	0·2467
	Δ			— 16	+ 1	+ 18	+ 16	— 1	— 15

Maximale relative Abweichung: 2·3%.

Danach blieb das System durch 15 Minuten bei Strom 8.10^{-4} sich überlassen, worauf die folgende Reihe gemessen wurde.

b. Beginn mit niedern Strömen (1).

Messrichtung	Stromstärke im Amp. $.10^{-4}$	1	2	4	8	16	32	64	128
→	Potentiale	0·3628	0·3300	0·3060	0·2896	0·2700	0·2514	0·2320	0·2150
	Intervalle		[328]	[237]	167	197	185	194	170

Berechnete Funktion: $E = 0{\cdot}0615 \log I.10^4 - 0{\cdot}3460$.

Berechn. Potential		—	—	0·3070	0·2885	0·2700	0·2514	0·2330	0·2145
	Δ			+ 7	— 9	0	0	+ 10	— 5

Maximale relative Abweichung: 1·1%.

Nach Versuchsbeendigung ermittelte ich die Stromstärke, bei der die ersten Bläschen an der Elektrode merkbar wurden, zu 1450, während erhebliche Wasserstoffentwicklung erst bei Strom 3000.10^{-4} Amp. eintrat.

Der Versuch am Platin bietet ein Bild, wie wir es ähnlich am Eisen in alkalischer Nitrobenzollösung beobachten konnten. Beim Ver-

gleiche ist zu beachten, dass die Potentialwerte hier negativ sind. Die Verschiedenheiten der einzelnen Messreihen sind analoge wie dort (vergl. Seite 29). Beim Abwärtsmessen sind die Potentiale negativer, und der Verlauf der Kurve (Fig. 8, IV) nähert sich weitgehend einer logarithmischen Funktion, beim Aufwärtsmessen hingegen zeigen die Kurven eine starke Ausbiegung wie die analogen Eisenkurven.

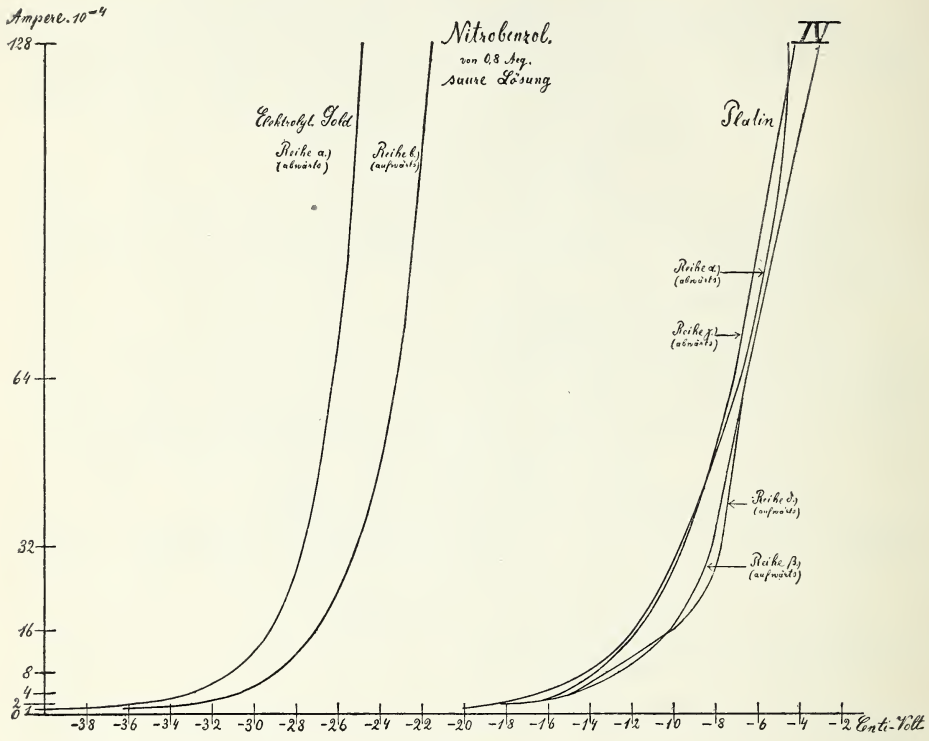

Fig. 8.

Rechnet man aus den Leitfähigkeiten der hier einerseits und bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion anderseits verwendeten Lösungen die Konzentrationskette, welcher diese Lösungen entsprechen, so findet man 0·67 Volt. Um so viel sollten also — bei gleicher Konzentration des Depolarisators — in saurer Lösung die Potentialwerte negativer liegen, wenn die Reduktionsfähigkeit des Nitrobenzols hier die gleiche wäre wie in alkalischer Lösung. Man erkennt nun, dass bereits der niedrigste Stromwert von 1 Amp. 10^{-4} in saurer Lösung ein Potential von — 0·20 Volt bedingt. Dem würde — bei gleicher Reduzierbarkeit — in alkalischer Lösung der Wert + 0·47 entsprechen. Man sieht aber, dass dort selbst der höchste gemessene Strom von 144 Amp. 10^{-4} das

Potential erst auf + 0·168 hebt. Das Nitrobenzol ist also in saurer Lösung an Platin ein bedeutend schlechterer Depolarisator als in alkalischer Lösung, eine bereits von Haber[1]) beobachtete Tatsache.

Die Potentialwerte der Goldkathode sind bedeutend negativer als die des Platins, auch die Intervalle und somit die Konstanten vor dem Logarithmus in den berechneten Funktionen sind erheblich niedriger. Das Gold ist also hier weitaus aktiver als das Platin, das Nitrobenzol ist an ihm ein viel stärkerer Depolarisator. Indessen ist diese Aktivität sehr instabiler Art; beim Übergehen von niedern zu höhern Strömen — Aufwärtsmessen — erscheint sie sehr vermindert. Wie man aus den Intervallen erkennen kann, steigen die Potentiale bei den niedrigsten Strömen bedeutend rascher an als der Funktion entspricht, durch die der Kurvenverlauf von Strom 4 bis 128 dargestellt werden kann. Der Übergang in diese Kurvenform erfolgt mit einmal bei Strom 4. Man hat den Eindruck, als würde von diesem Punkte ab die Aktivität plötzlich erhöht.

Ein Vergleich der Wasserstoff entwickelnden Ströme bei den beiden Metallen zeigt, dass diese am Golde gerade dreimal so gross sind wie am Platin. Es ist also ungefähr das Verhältnis wie in alkalischer Lösung zwischen Platin und Nickel.

Ein Vergleich der gefundenen Funktionen gibt folgendes Bild.

Metall und Vorbehandlung	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ im ccm	Empirische Funktion $E = k \log I \pm K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_a C}$
Platin	0·8	$E = 0{\cdot}0754 \log I.10^4 - 0{\cdot}2000$	$E = 0{\cdot}0754 \log \frac{I}{0{\cdot}056.10^3 C}$
Elektrolyt. Gold Vorpolarisation: niedere Ströme	„	$E = 0{\cdot}0615 \log I.10^4 - 0{\cdot}3460$	$E = 0{\cdot}0615 \log \frac{I}{53{\cdot}0.10^3 C}$
Elektrolyt. Gold Vorpolarisation: hohe Ströme	„	$E = 0{\cdot}0530 \log I.10^3 - 0{\cdot}3583$	$E = 0{\cdot}0530 \log \frac{I}{720.10^3 C}$

Man sieht, dass am Golde neben einer Verkleinerung der Konstante vor dem Logarithmus eine starke Erhöhung der subtraktiven Konstante in der empirischen Funktion einhergeht, die einer etwa 1000fachen Vergrösserung der Konstante K_a in der umgeformten Funktion entspricht. Geht man von hohen zu niedern Strömen über, so tritt eine noch weitergehende Verschiebung der Konstanten in diesem Sinne auf. Der Reaktionsverlauf am Golde und besonders an vorher mit höhern Strömen polarisiertem Golde ist also einesteils durch einen geringern Widerstand

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506 (1898).

von der Art, wie er in dem Faktor vor dem Logarithmus zum Ausdrucke gelangt, andernteils, und zwar in noch viel höherm Masse durch einen weitern beschleunigenden Einfluss ausgezeichnet. Sieht man die Konstante K_a als Mass der Geschwindigkeitskonstante der Nitrobenzolreduktion an, so folgt, dass diese durch das Gold eine sehr bedeutende — katalytische — Erhöhung erfahren hat.

Die Ergebnisse der Versuche lassen erkennen, dass Nitrobenzol in saurer Lösung an einer Goldkathode schneller, bezw. ökonomischer reduzierbar ist als an blankem Platin.

III. Paranitrophenol in alkalischer Lösung.

p-Nitrophenol wird glatt zu *p*-Amidophenol reduziert[1]).

1 Mol verbraucht hierbei sechs elektrochemische Einheiten, also doppelt so viel wie das Nitrobenzol. Die Konzentration ist im folgenden wie früher in Äquivalenten angegeben, wobei hier somit: ein Äquivalent $^1/_6$ Mol bedeutet.

Als Elektrolyt

diente eine $^1/_1$-norm. Kalilauge, aus reinstem Kalihydrat (Merck) bereitet. Die Leitfähigkeit einer $^1/_1$-norm. Kalilauge beträgt bei 25°: 0·208 reziproke Ohms.

Depolarisator.

Das *p*-Nitrophenol, ein käufliches Präparat von Merck, schmolz bei 111°. 32·46 g desselben, entsprechend 1·4 Äquivalenten wurden in einer so berechneten Menge Kalilauge aufgelöst, dass nach dem Auffüllen auf ein Liter die Flüssigkeit eine Lösung von 1·4 Äquivalent *p*-Nitrophenolkalium in $^1/_1$-norm. Kalilauge darstellte. Von dieser konzentrierten Lösung wurden die berechneten Quantitäten zu 100 ccm des Elektrolyten zugesetzt. Entlüftet wurde anfangs mit Stickstoff, später mit Wasserstoff, da sämtliche untersuchte Metalle in Nitrophenollösung beim Ersatz des Stickstoffs durch Wasserstoff keinerlei Potentialänderung erkennen liessen.

Elektroden

Die gleichen Metalle wie bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion gelangten auch hier zur Untersuchung.

---

[1]) Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 133 (1900).

Elektrolytisches Gold.

Versuch 1.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten mit schwachen Strömen eine halbe Stunde polarisiert, dann Nitrophenol in steigenden Mengen zugesetzt und bei konstantem Potentiale der Zusammenhang von Konzentration und Strom ermittelt.

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075 Volt.

Konzentration in Äquivalent. 10^{-3}	0	0·00625	0·0125	0·025	0·05	0·1
	Reststrom					
Strom in Amp. 10^{-4}	0·07	0·56	1·20	2·20	4·20	8·13
„ „ „ „ nach 2 Minuten	0·07	0·58	1·20	2·30	4·30	8·13
Mittelwert nach Abzug des Reststroms	—	0·50	1·13	2·18	4·18	8·06
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	8·0	9·0	8·7	8·4	8·06

Mit grosser Annäherung gilt hier die Beziehung: $\frac{C}{I} = 8{\cdot}4$.

Versuch 2.

schloss sich unmittelbar an den eben beschriebenen Versuch an.

Nach Erreichung der Konzentration 0·1 wurde eine Strompotentialreihe, beginnend mit hohen Strömen abwärts, und daran schliessend eine Reihe aufwärts gemessen. Hierauf wurde die Konzentration verdoppelt und in gleicher Weise verfahren u. s. f. Durch diese kombinierte Messweise erhält man in einem einheitlichen Versuche Potential—Strom-, Potential—Konzentration- und Konzentration—Stromkurven. Bedingung ist natürlich Stabilität des Elektrodenzustandes während der verhältnismässig langen Dauer der Messung, $1 — 1\frac{1}{2}$ Stunden. Diese war hier eine genügende.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind nachstehend angeführt. Die dann folgende Tabelle gibt die Mittelwerte und deren Intervalle. Die Horizontalreihen enthalten die Beziehung: Strom—Potential, die Vertikalreihen die Beziehung: Konzentration—Potential, die schiefen Querreihen, welche man erhält, wenn man die Potentiale vergleicht, die verdoppelten Strömen bei gleichzeitig verdoppelten Konzentrationen entsprechen, lassen auf die Funktion von Strom und Konzentration schliessen. Die Abweichung dieser Potentiale von ihrem unten angeführten Gesamtmittel entspricht der Abweichung von der Funktion $\frac{I}{C}$ = konstant, der die Kurve hier in grosser Annäherung folgt.

Sobald die Beziehung $\frac{I}{C}$ = konstant gilt, kann man aus den genannten Gesamtmittelwerten direkt eine allgemeine Funktion rechnen, die das Potential mit Strom und Konzentration verknüpft.

Die graphische Darstellung auf Fig. 9, V lässt die Beziehungen deutlich hervortreten.

Variabel: Konzentration, Strom, Potential.

Konzentration in Äquiv. . 10^{-3}	Mess-richtung	Stromstärke in Ampère . 10^{-4}	2	4	8	16	32	64	128
0·1	←	Potentiale	0·2588	0·2818	0·3040	0·3252	—	—	—
	→	„	—	0·2818	0·3045	0·3258	0·3490	—	—
0·2	←	„	—	0·2624	0·2836	0·3057	0·3273	—	—
	→	„	—	—	0·2830	0·3045	0·3258	0·3472	—
0·4	←	„	—	0·2413	0·2647	0·2872	0·3083	0·3276	0·3478
	→	„	—	—	0·2660	0·2896	0·3092	0·3300	0·3500
						Mittelwerte			
0·1	Potentiale		0·2588	0·2818	0·3042	0·3255	0·3490	—	—
	Intervalle I[1]			230	224	213	235	—	—
	Intervalle II			194	209	204	224		
0·2	Potentiale		—	0·2624	0·2833	0·3050	0·3266	0·3472	—
	Intervalle I			—	209	218	215	206	—
	Intervalle II			211	180	167	178	184	
0·4	Potentiale		—	0·2413	0·2653	0·2884	0·3088	0·3288	0·3488
	Intervalle I			—	240	231	204	200	200
	Gesamtmittel		—	0·2413	0·2622	0·2845	0·3060	0·3270	0·3483
	Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}0711 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2414$						
	Berechnetes Potential		—	0·2414	0·2628	0·2842	0·3056	0·3270	0·3484
	Δ		—	+ 1	+ 6	— 3	— 4	0	+ 1
	Max. rel Abweichung		$^1/_2$ %						

Platin.

Zum Vergleiche seien die Resultate eines von Haber und Russ[2]) mit blanker Platinkathode in ganz analoger Art ausgeführten Versuches angeführt. Er führte auf eine Funktion: $E = 0{\cdot}0679 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2660$.

Stromstärke in Ampère . 10^{-4}	4	8	16	32	64	128	256
Gesamtmittel der Potentiale	0·2456	0·2658	0·2868	0·3073	0·3267	0·3473	0·3691
Intervalle		202	210	210	179	206	218

Elektrolytisches Silber.

Versuch 1.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten mit schwachen Strömen eine halbe Stunde polarisiert, sodann folgte nachstehende Messung.

[1]) Intervalle I bedeutet die Intervalle bei verdoppelten Strömen, Intervalle II diejenigen bei verdoppelten Konzentrationen.

[2]) Loc. cit. S. 3.

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0	0·00625	0·0125	0·025	0·05
	Reststrom				
Strom in Ampère.10^{-4}	0·2	1·95	3·0	5·7	12·3
„ „ „ „ nach 2 Minuten	0·2	1·65	2·9	5·9	11·8
Mittelwerte nach Abzug des Reststroms	—	1·6	2·75	5·6	11·9
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	25·6	22·0	22·4	23·8

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 23{\cdot}5$.

Unmittelbar hieran schloss sich der wie am Golde durchgeführte.

Versuch 2.

Variabel: Konzentration, Strom, Potential.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
0·05	←	Potentiale	0·2612	0·2737	0·2884	0·3045	0·3252	—	—	—
	→	„	—	0·2754	0·2908	0·3074	0·3270	—	—	—
0·1	←	„	0·2427	0·2582	0·2725	0·2890	0·3062	0·3281	—	—
	→	„	—	0·2612	0·2760	0·2925	0·3114	0·3341	—	—
0·2	←	„	—	0·2415	0·2582	0·2725	0·2896	0·3114	0·3353	—
	→	„	—	—	0·2594	0·2772	0·2955	0·3170	0·3424	—
0·4	←	„	—	—	0·2390	0·2564	0·2760	0·2955	0·3174	0·3442
	→	„	—	—	—	0·2594	0·2775	0·2997	0·3210	0·3460
			Mittelwerte							
0·05	Potentiale		0·2612	0·2745	0·2896	0·3060	0·3261	—	—	—
	Intervalle I			133	151	164	201	—	—	—
	Intervalle II		185	148	154	152	173			
0·1	Potentiale		0·2427	0·2597	0·2742	0·2908	0·3038	0·3311	—	—
	Intervalle I			170	145	166	180	223	—	—
	Intervalle II			182	154	159	162	169		
0·2	Potentiale		—	0·2415	0·2588	0·2749	0·2926	0·3142	0·3388	—
	Intervalle I			—	173	161	177	216	246	—
	Intervalle II				197	170	158	166	196	
0·4	Potentiale		—	—	0·2391	0·2579	0·2768	0·2976	0·3192	0·3451
	Intervalle I			—	—	188	189	208	216	259
	Gesamtmittel		—	—	0·2410	0·2590	0·2750	0·2950	0·3120	—
	Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}0614 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2395.$							
	Berechnetes Potential		—	—	0·2394	0·2579	0·2763	0·2948	0·3133	—
	Δ		—	—	— 16	— 11	+ 13	— 2	+ 13	
	Max. rel. Abweichung		1·7 %							

Gewalztes Silber.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten durch eine halbe Stunde und nach Zusatz von Nitrophenol eine weitere Viertelstunde mit wechselnden Strömen polarisiert und sodann nachstehende Messung durchgeführt.

Variabel: Konzentration, Strom, Potential.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	Messrichtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
0·1	←	Potentiale	0·2456	0·2618	0·2798	0·2985	0·3162	—	—	—
	→	,,	—	0·2612	0·2801	0·3000	0·3186	—	—	—
0·2	←	,,	0·2320	0·2426	0·2648	0·2842	0·3040	0·3264	—	—
	→	,,	—	0·2474	0·2654	0·2848	0·3054	0·3264	—	—
0·4	←	,,	—	0·2267	0·2450	0·2660	0·2860	0·3072	0·3290	—
	→	,,	—	—	0·2456	0·2660	0·2866	0·3068	0·3295	—
0·8	←	,,	—	0·2194	0·2278	0·2474	0·2695	0·2900	0·3102	0·3311
	→	,,	—	—	0·2270	0·2480	0·2684	0·2908	0·3122	0·3332
			Mittelwerte							
0·1	Potentiale		0·2456	0·2615	0·2800	0·2993	0·3174	—	—	—
	Intervalle I			159	185	193	181	—	—	—
	Intervalle II		136	147	150	148	127			
0·2	Potentiale		0·2320	0·2468	0·2650	0·2845	0·3047	0·3264	—	—
	Intervalle I			148	183	194	202	217	—	—
	Intervalle II			201	198	185	184	194		
0·4	Potentiale		—	0·2267	0·2453	0·2660	0·2863	0·3070	0·3292	—
	Intervalle I			—	186	207	203	207	222	—
	Intervalle II				179	183	173	166	180	
0·8	Potentiale		—	—	0·2274	0·2477	0·2690	0·2904	0·3112	0·3322
	Intervalle I			—	—	203	213	214	208	210
	Gesamtmittel		—	—	0·2287	0·2464	0·2654	0·2853	0·3055	0·3263
	Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}0661 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2459$							
	Berechnetes Potential		—	—	0·2260	0·2459	0·2658	0·2857	0·3056	0·3255
	Δ		—	—	— 27	— 5	+ 4	+ 4	+ 1	— 12
	Max. rel. Abweichung					2·7 %				

Versuch 1. **Eisen.**

Halbstündige Vorpolarisation mit wechselnden Strömen im reinen Elektrolyten.
Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075 Volt.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	0	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
Strom in Amp. 10^{-3}	Reststrom 0·12	0·48	0·88	1·56	2·85	5·52	10·4	19·0
,, ,, ,, ,, nach 3 Min.	0·12	0·47	0·86	1·56	2·80	5·47	10·4	—
Mittelwerte nach Abzug d. Reststroms	—	0·35	0·75	1·44	2·71	5·38	10·28	18·88
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	2·85	3·00	2·90	2·70	2·70	2·55	2·35

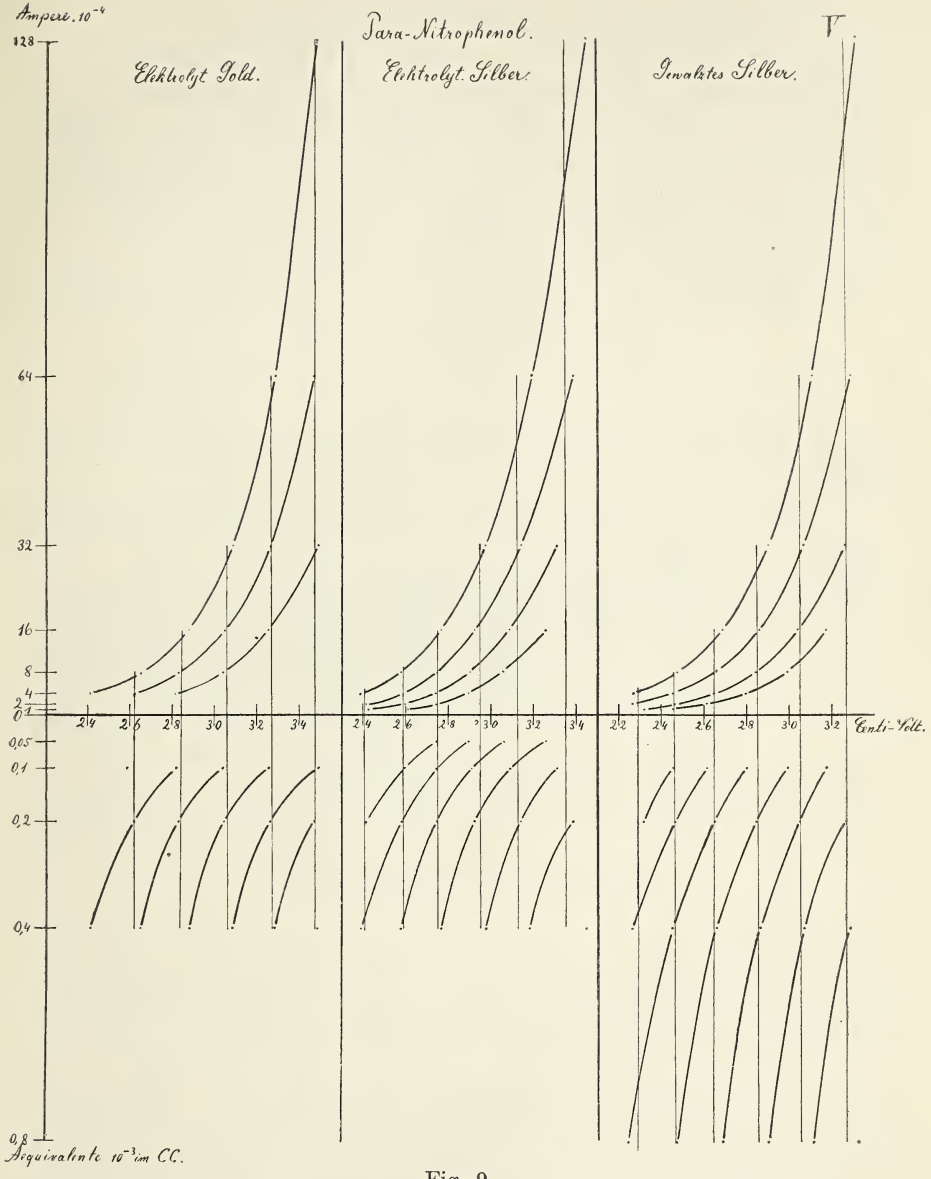

Fig. 9.

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 2{\cdot}72$.

Versuch 2.

Die Elektrode wurde $^1/_2$ Stunde mit schwachen Strömen vorpolarisiert. Beginn mit hohen Strömen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}1 . 10^{-3}$ im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. . 10^{-4}	2	4	8	16	32
←	Potentiale	0·2998	0·3212	0·3420	0·3652	0·3867
→	„	0·2960	0·3152	0·3372	0·3604	0·3867
	Mittelwerte	0·2980	0·3182	0·3396	0·3628	0·3867
	Intervalle		203	214	232	239
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0736 \log I . 10^4 + 0{\cdot}2746$				
	Berechnetes Potential	0·2967	0·3189	0·3410	0·3632	0·3853
	Δ	— 13	+ 7	+ 14	+ 4	— 14

Maximale relative Abweichung 1·5 %.

Versuch 3.

Durch $^1/_2$ Stunde wurde mit Stromstärke 4.10^{-4} bei steigendem Zusatz von Depolarisator (siehe den folgenden Versuch) vorpolarisiert. Beginn mit hohen Strömen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}4 . 10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. . 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	0·2267	0·2444	0·2647	0·2867	0·3123	0·3360	0·3634
→	„	—	0·2509	0·2736	0·2955	0·3200	0·3450	0·3736
←	„	—	0·2563	0·2760	0·2997	0·3217	0·3460	0·3748
→	„	—	0·2587	0·2796	0·3033	0·3260	0·3510	0·3795
	Mittelwerte	—	0·2528	0·2735	0·2963	0·3200	0·3445	0·3728
	Intervalle			207	228	237	245	283
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0794 \log I . 10^4 + 0{\cdot}2263$						
	Berechnetes Potential	—	0·2502	0·2741	0·2979	0·3218	0·3457	0·3697
	Δ	—	— 26	+ 6	+ 16	+ 18	+ 12	— 31

Maximale relative Abweichung 2·6 %.

Versuch 4.

ging dem vorigen Versuch unmittelbar voran. Jeder Potentialwert wurde zweimal in Zwischenräumen von je 2 Minuten bestimmt, die Werte waren innerhalb der Ablesefehler identisch, die Konstanz des Potentials also eine sehr weitgehende.

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom: 4.10^{-4} Amp.

Konzentration in Äquiv. . 10^{-3}	0·006	0·012	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
Potentiale (Mittel aus je 2 Ablesungen)	0·3820	0·3598	0·3380	0·3182	0·2988	0·2794	0·2600
Intervalle		222	218	198	194	194	194
Berechnete Funktion	$E = -\,0\,0672 \log C . 10^4 + 0{\cdot}2992$						
Berechnetes Potential	0·3802	0·3600	0·3397	0·3195	0·2993	0·2791	0·2588
Δ	— 18	+ 2	+ 17	+ 13	+ 5	— 3	— 12

Maximale relative Abweichung 1·5 %.

Versuch 1. **Nickel.**

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075 Volt.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	0	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
	Reststrom						
Strom in Amp. 10^{-4}	0·1	1·10	1·80	3·10	5·7	11·0	19·5
Strom nach 3 Minuten	0·1	1·00	1·60	3·20	5·8	11·0	19·2
Mittelwerte nach Abzug des Reststroms	—	0·95	1·60	3·05	5·65	10·9	19·25
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	7·60	6·40	6·10	5·65	5·45	4·8

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 6{\cdot}00$.

Unmittelbar an diese Messung schloss sich nachstehender

Versuch 2.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}4 . 10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Mess-richtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·2402	0·2611	0·2831	0·3033	0·3230	0·3450	0·3700
→	„	—	0·2624	0·2831	0·3040	0·3253	0·3473	0·3748
←	„	0·2408	0·2627	0·2840	0·3045	0·3256	0·3480	—
→	„	0·2402	0·2618	0·2837	0·3050	0·3271	0·3513	0·3813
←	„	0·2432	0·2624	0·2855	0·3063	0·3283	0·3513	0·3813
	Mittelwerte	0·2411	0·2626	0·2840	0·3046	0·3258	0·3485	0·3768
	Intervalle		215	214	206	212	227	283
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0709 \log I . 10^4 + 0{\cdot}2197$						
	Berechnetes Potential	0·2410	0·2623	0·2837	0·3050	0·3263	0·3477	—
	Δ	−1	−3	−3	+4	+5	−8	—

Maximale relative Abweichung 0·8 %.

Das Verhalten der verschiedenen Metalle bei der Reduktion des *p*-Nitrophenols ist im Gegensatze zu den bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion gefundenen Verhältnissen ein sehr gleichmässiges. Insbesondere die Aktivierungserscheinungen, die dort so charakteristisch waren, sind hier kaum zu beobachten. Der Elektrodenzustand ist ein höchst stabiler, der Verlauf der Kurven durch grosse Regelmässigkeit ausgezeichnet. Bei allen Metallen ist der logarithmische Charakter sowohl der Strom—Potential-, wie auch der Konzentration—Potentialkurven scharf ausgeprägt, während Strom und Konzentration einander stets proportional erscheinen.

Einen Vergleich der Stromstärken, also Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei bestimmtem Potentiale an den verschiedenen Metallen gefunden wurden, ermöglicht nachstehende Tabelle 1.

Anderseits gibt Tabelle 2 die Potentialwerte wieder, welche die verschiedenen Metalle bei einer mittlern Stromstärke zeigten.

Tabelle 1.

Metall	Konzentration 0·05	Konzentration 0·1	Konzentration 0·4
Stromstärken in Amp. 10^{-4} (nach Abzug des Reststroms) bei Potential 0·3075 Volt und			
Elektrolytisches Silber	11·8	—	—
„ Gold	4·18	8·06	28·0
Blankes Platin	3·08	6·65	—
Nickel	3·05	5·65	19·25
Eisen	1·44	2·71	10·3

Tabelle 2.

Metall	Potentiale bei Strom 16.10^{-4} Amp. und Konzentration $0{\cdot}4.10^{-3}$ Äquiv.
Elektrolytisches Silber	0·2768
Gewalztes Silber	0·2863
Elektrolytisches Gold	0·2884
Blankes Platin	0·2988
Nickel	0·3046
Eisen	0·3200

Ein Vergleich der gefundenen Funktionen gibt:

Tabelle 3.

Metall	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ im ccm	Empirische Funktion $E = k \log I \pm K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_\alpha . C}$
Elektrolyt. Silber	variabel	$E = 0{\cdot}0614 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2395$	$E = 0{\cdot}0614 \log \frac{I}{1{\cdot}76.10^{-4} C}$
Gewalztes Silber	„	$E = 0{\cdot}0661 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2459$	$E = 0{\cdot}0661 \log \frac{I}{1{\cdot}90.10^{-4} C}$
Elektrolyt. Gold	„	$E = 0{\cdot}0711 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2414$	$E = 0{\cdot}0711 \log \frac{I}{4{\cdot}02.10^{-4} C}$
Blankes Platin	„	$E = 0{\cdot}0679 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2660$	$E = 0{\cdot}0679 \log \frac{I}{1{\cdot}21.10^{-4} C}$
„	0·4	$E = 0{\cdot}0643 \log I.10^4 + 0{\cdot}2208$	$E = 0{\cdot}0643 \log \frac{I}{0{\cdot}92.10^{-4} C}$
Nickel	„	$E = 0{\cdot}0709 \log I.10^4 + 0{\cdot}2197$	$E = 0{\cdot}0709 \log \frac{I}{2{\cdot}00.10^{-4} C}$
Eisen	„	$E = 0{\cdot}0794 \log I.10^4 + 0{\cdot}2263$	$E = 0{\cdot}0794 \log \frac{I}{3{\cdot}43.10^{-4} C}$
„	0·1	$E = 0{\cdot}0736 \log I.10^4 + 0{\cdot}2746$	$E = 0{\cdot}0736 \log \frac{I}{1{\cdot}86.10^{-4} C}$
Eisen	Stromstärke in Amp. 10^{-4} 4	$E = -0{\cdot}0672 \log C.10^4 + 0{\cdot}2992$	$E = 0{\cdot}0672 \log \frac{I}{2{\cdot}24.10^{-4} C}$

Die geringste Polarisierbarkeit finden wir hier am elektrolytischen Silber, die höchste am Eisen. Diese beiden Metalle zeigen gegenüber den andern recht erhebliche Unterschiede. So ist die Stromstärke — Reaktionsgeschwindigkeit — am elektrolytischen Silber etwa dreimal so gross als an den andern Metallen bei gleichem Potentiale, während anderseits die des Eisens kaum die Hälfte der Stromstärke der letztern beträgt. Die übrigen Metalle hingegen zeigen eine grosse Gleichartigkeit.

Der Vergleich der Funktionen lässt erkennen, dass die Unterschiede in der Polarisierbarkeit der verschiedenen Metalle, wie bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion hauptsächlich auf jenen Einfluss zurückgehen, der in der Grösse der Konstanten vor dem Logarithmus zum Ausdrucke kommt. Änderung von K_a — also der Geschwindigkeitskonstante — von der ausgeprägten Art, wie sie bei der sauren Nitrobenzolreduktion zu beobachten waren, finden sich hier ebenso wenig wie am Nitrobenzol in alkalischer Lösung.

IV. Natriumhypochlorit.

Einen eigenartigen Fall stellt die elektrische Reduktion des Hypochlorits dar:

$$NaOCl + 2H' + 2\Theta = Na' + Cl' + H_2O. \qquad (1)$$

Von vornherein würde man voraussetzen, dass dieser Vorgang ein umkehrbarer sei, denn bei anodischer Polarisation von Chlornatrium entsteht Hypochlorit. Theoretisch könnte man nicht nur dies, sondern auch mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten, dass die Reaktion sich stets dem Gleichwichtszustande überaus nahe befinden, die Elektrode somit unpolarisierbar sein würde.

Die Reaktion (1) muss, wenn man voraussetzt, dass der Vorgang einfacher Dissociation in die Ionen überaus hohe Geschwindigkeitskonstanten besitzt, im „beharrlichen“ Gleichgewichte mit dem Vorgange:

$$Na' + OCl' + 2H' + 2\Theta = Na' + Cl' + H' + OH' \qquad (2)$$

stehen, der unter Weglassung der unverändert bleibenden Ionen einfach lautet:

$$H' + OCl' + 2\Theta = Cl' + OH'. \qquad (3)$$

Nun ist von Jakowkin[1]) nachgewiesen, dass das Gleichgewicht:

$$HOCl + HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O \qquad (4)$$

sich äusserst rasch einstellt. Letzteres aber steht durch das Gleichgewicht:

$$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl' - 2\Theta \qquad (5)$$

in leicht ersichtlicher Beziehung zu Vorgang (3), für den man also, falls

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 613 (1899).

(5) ein reversibler Vorgang mit überaus grossen Geschwindigkeitskonstanten ist, dasselbe voraussetzen müsste.

Das Experiment zeigt das Gegenteil. Die Hypochloritelektrode polarisiert sich am stärksten unter allen hier untersuchten Elektroden, und zwar in einer Art, die den Gedanken an Diffusionserscheinungen völlig ausschliesst. In auffallender Weise tritt an den Hypochloritelektroden — auch an Platin und Gold — die aktivierende Wirkung dauernder Polarisation zu Tage. Die Änderungen des Elektrodenzustandes durch diese Wirkung treten hier so rasch und intensiv auf, dass es nur durch einen Kunstgriff, nämlich durch längere Vorpolarisation der Elektrode mit wasserstoffentwickelnden Strömen, gelingt, eine genügende Stabilität zu erzielen, welche die Vornahme von Messungen ermöglicht.

Eine Platinelektrode, die in eine Hypochloritlösung taucht, welche $0{\cdot}8 \,.\, 10^{-3}$ Äquivalente Hypochlorit im Kubikcentimeter enthält, zeigt stromlos ein Potential von — 0·974 Volt, übertrifft also bedeutend die Sauerstoffelektrode, die in dem verwendeten Elektrolyten — $^2/_1$-norm. Natronlauge + *NaCl* — ein Potential von etwa — 0·60 Volt zeigen müsste[1]). Aus dem so ausserordentlich negativen Potential wird man auf eine hohe Oxydationskraft des Depolarisators, d. h. bedeutende freie Energie des Reduktionsvorganges schliessen.

Überraschenderweise findet man aber die Depolarisationsfähigkeit der Elektrode so gering, dass schon der winzige Strom von $1{\cdot}0 \,.\, 10^{-4}$ Ampère das Potential bis auf — 0·77 Volt, um volle 0·2 Volt verschiebt (!). Die weiterhin bei jeweils verdoppelten Strömen auftretenden Potentialintervalle sind ausserordentlich gross. Sie können durch vorherige starke Polarisation der Elektrode bis auf weniger als die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabgedrückt werden. Die Potentialwerte nähern sich dann gleichzeitig demjenigen im stromlosen Zustande so weit, dass bei

---

[1]) Man sollte erwarten, dass an einer solchen Elektrode freiwillige Sauerstoffentwicklung stattfindet. Dies trifft jedoch nur in minimalem Masse zu, wie aus einigen Versuchen über die Einwirkung von platiniertem Platin auf Hypochlorit- und Unterchlorigsäurelösungen hervorgeht, die ich früher gelegentlich ausgeführt habe. Als ein platiniertes Platinblech im Dunkeln zwei Tage in Hypochloritlauge, — im verschlossenen Gefässe und unter wiederholtem Umschwenken — gelegen hatte, zeigte die Lauge eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes um 1·09% gegen einen Parallelversuch ohne Platin. Ein gleichartiger Versuch mit freier unterchloriger Säure (hergestellt durch Einleiten von Chlor in Quecksilberoxydaufschwemmung) ergab eine Verminderung an dem platinierten Platin um 23·9% Sauerstoff in 18 Stunden Die Sauerstoffentwicklung der Hypochloritlauge ist selbst an platiniertem Platin sonach eine äusserst langsame.

Strom $1{\cdot}0\,.\,10^{-4}$ Ampère der vorher bestandene Unterschied gegen dieses Potential auf etwas weniger als 0·1 Volt vermindert erscheint. Die Potentialintervalle sind dann im Messgebiete konstant, wie dies bei den bisher besprochenen irreversiblen Reaktionen der Fall war.

Die Reaktion:

$$NaOCl + 2H' + 2\Theta = Na' + Cl' + H_2O$$

ist also in ihrem Ablaufe sehr bedeutend gehemmt.

Dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion selbst, wie auch jener Reaktionen, die sie mit dem Jakowkinschen Gleichgewichte verknüpfen, zeitlich begrenzt und veränderlich sein kann, steht mit keiner Erfahrung im Widerspruche (vergl. dazu Seite 8).

Elektrolyt.

Für die Versuche mit Hypochlorit wurde als Elektrolyt eine $^2/_1$-norm. Natronlauge benutzt, in der im Liter 93·6 g Chlornatrium gelöst enthalten waren. 1 ccm der Lauge enthielt also $2{\cdot}00\,.\,10^{-3}$ Äquivalente $NaOH$ + $0{\cdot}80\,.\,10^{-3}$ Mole $NaCl$. Das verwendete Natronhydrat war aus Metall hergestelltes schwermetallfreies Präparat.

Depolarisator.

Die Hypochloritlauge wurde durch Einleiten von Chlorgas unter Kühlung in eine $^4/_1$-norm. Natronlauge hergestellt, unter Einhaltung der Massregeln, die Förster und Jorre[1]) benutzten, um Chloratbildung auszuschliessen. Sie wurde in geeigneter Weise so mit Wasser, bezw. Natronlauge verdünnt, dass 1 ccm genau $1{\cdot}60\,.\,10^{-3}$ Äquivalente $NaOCl$ + $0{\cdot}80\,.\,10^{-3}$ Mole $NaCl$ + $2{\cdot}00\,.\,10^{-3}$ $NaOH$ enthielt.

Der Hypochloritgehalt wurde übereinstimmend jodometrisch und nach Penot festgestellt, ein Chloratgehalt war nicht erkennbar.

Der Zusatz dieser Hypochloritlauge zu dem obigen Elektrolyten verändert, wie ersichtlich, zufolge der gewählten Konzentrationen nur den Gehalt an Hypochlorit in der Elektrolytlösung.

Elektroden.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf elektrolytisches Gold, blankes Platin, Eisen und Nickel.

Die Potentialwerte waren hier vielfach nicht mit dem hohen Grade der Genauigkeit bestimmbar wie in den bisherigen Messungen, da der Elektrodenzustand sehr veränderlich ist und eine äusserst rasche Messung erfordert. Am stabilsten verhielt sich das Gold.

Sämtliche Potentialwerte sind, wo nicht ausdrücklich bemerkt, negativ.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2], **59**, 53 (1899).

Versuch 1. **Elektrolytisches Gold.**

Im reinen Elektrolyten herrschte stromlos das Potential — 0·35 Volt, ein Reststrom von $0{\cdot}14.10^{-4}$ Amp. bedingt das Potential + 0·39 Volt.

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom 4.10^{-4} Amp.

Konzentration in Äquiv. . 10^{-3}	0·00625	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
Potentiale	0·2583	0·3447	0·4197	0·4886	0·5460	0·5955	0·6444
Intervalle		864	750	559	604	495	489

Man findet hier die gleiche Erscheinung, wie sie der analoge Versuch bei der Reduktion des Nitrobenzols an einer Nickelkathode zeigte, — das Sinken der Potentialintervalle mit steigender Konzentration. Die Intervalle selbst sind hingegen hier annähernd doppelt so gross wie dort.

Versuch 2.

Die Elektrode wurde in der Hypochloritlauge 10 Minuten mit Strom 32.10^{-4} Amp. und 2 Minuten mit Strom 1000.10^{-4} Amp. vorpolarisiert, dann folgte nachstehende Messung:

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. . 10^{-4}	2	4	8	16	32	64	128	256	512
←	Potentiale	0·7350	0·7110	0·6720	0·6300	0·5830	0·5420	0·4980	0·4362	0·3702
→	„	0·7360	0·7080	0·6690	0·6245	0·5780	0·5312	0·4842	0·4282	0·3712
Mittelwerte		0·7355	0·7095	0·6705	0·6273	0·5805	0·5366	0·4911	0·4322	0·3707
Intervalle			260	390	432	468	439	455	589	615
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1493 \log I.10^4 - 0{\cdot}8029$								

Berechnetes Potential	0·6711	0·6262	0·5812	0·5363	0·4914
Δ	+ 6	— 11	+ 7	— 3	+ 3

Maximale relative Abweichung: 0·6%.

Bei den bisher besprochenen Untersuchungen konnte man den Verlauf der Strompotentialkurven in der überwiegenden Anzahl aller Fälle durch eine logarithmische Funktion wiedergeben, und zwar gelang dies fast stets sehr genau für den mittlern Teil der Kurven, während die höchsten und niedrigsten Werte der Messreihen öfters stärker hiervon abwichen. Die Ursache dieser Abweichung liegt häufig zweifellos darin, dass einerseits bei den niedersten Stromwerten die Restströme, anderseits bei den höchsten der beginnende Diffusionseinfluss (Verarmung an Depolarisator an der Elektrode) merklich werden. In andern Fällen, insbesondere in den vorliegenden Versuchen am Hypochlorit, gelingt es nicht, einen stabilen Elektrodenzustand in langer Messreihe zu wahren. Die höchsten und niedersten Werte müssen dann naturgemäss die stärksten Unregelmässigkeiten zeigen. Ich habe mich in solchen Fällen, so auch im obigen Versuche, darauf beschränkt, für die mittlern Werte eine Funktion zu rechnen.

Versuch 3.

Der nachstehende kleine Versuch lässt in besonders deutlicher Art den Einfluss erkennen, welchen die Stärke der vorangehenden Polarisation auf die Änderung des Elektrodenpotentials ausübt. Hat man vorher mit einem höhern Strome polarisiert, so strebt das Potential von seinem anfänglichen Werte allmählich nach der positiven Seite hin, indem die Elektrode die ihr bei dem höhern Stromwerte erteilte Aktivität nicht völlig zu halten vermag; umgekehrt wird das Potential allmählich negativer, sofern man von niedern zu einem höhern Stromwerte gelangt ist, indem sich die Elektrode weiter aktiviert.

Konzentration: $0{\cdot}4.10^{-3}$ Äquiv. im ccm:

Dauer der Vorpolarisation in Minuten	Stärke der Vorpolarisation in Amp..10^{-4}	Stromstärke in Amp..10^{-4}	Potential 1. Ablesung	Zeit zwischen den Ablesungen in Minuten	Potential 2. Ablesung
5	128	64	0·3812	2	0·3770
5	32	64	0·3650	2	0·3692
10	512	64	0·4292	10	0·4150
2	16	64	0·3912	10	0·4002

Versuch 1. **Platin.**

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential — 0·6150 Volt.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0	0·007	0·014	0·029	0·057	0·115	0·229	0·457
Strom in Amp..10^{-4}	Reststrom 0·03	0·70	1·48	2·90	5·85	12·2	24·1	48·2
Strom nach Abzug des Reststromes	—	0·67	1·45	2·87	5·82	—	—	—
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	9·6	10·4	9·9	10·0	10·6	10·5	10·5

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 10{\cdot}2$.

Versuch 2.

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom 4.10^{-4} Amp.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0·057	0·115	0·229	0·457
Potentiale	0·3040	0·3710	0·4350	0·4920
Intervalle	670	640	570	

Versuch 3.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}057.10^{-3}$ Äquiv.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	1	2	4	8	16	32
←	Potentiale	0·4545	0·3985	0·3330	0·2685	0·2085	0·1520
	Intervalle	560	655	645	600	565	
Berechnete Funktion							
Berechnetes Potential		0·4557	0·3944	0·3331	0·2718	0·2105	0·1493
	Δ	+ 12	— 41	+ 1	+ 33	+ 20	— 27

Maximale relative Abweichung: 1·3%.

Versuch 4.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}457 . 10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Fünf Messreihen wurden, mit Strom $128 . 10^{-4}$ Amp. beginnend, zwischen diesem und Strom $2 . 10^{-4}$ Amp. durchgeführt. Bei der sechsten, mit steigenden Strömen gemessenen Reihe überschritt ich Strom 128 und ging bis Strom 1024. Zwischen Strom 128 und 256 änderte sich hierbei der Zustand der Elektrode plötzlich, indem ein Sprung von 0·18 Volt erfolgte. Die nach dieser plötzlichen Änderung gemessenen Reihen zeigen nun um ca. 0·1 Volt negativere Potentiale, sowie gleichzeitig kleinere Potentialintervalle.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
←	a. Potentiale	0·7170	0·6800	0·6390	0·5900	0·5340	0·4650	0·3930	—	—	—
→	b. „	—	0·6730	0·6260	0·5725	0·5125	0·4430	0·3710	—	—	—
←	c. „	0·7140	0·6760	0·6320	0·5840	0·5235	0·4520	—	—	—	—
→	d. „	—	0·6700	0·6210	0·5650	0·5030	0·4340	0·3610	—	—	—
←	e. „	—	0·6675	0·6280	0·5755	0·5150	0·4620	—	—	—	—
→	f. „	—	0·6675	0·6210	0·5630	0·4985	0·4260	0·3530	0·5330(!)	0·4470	0·0440
	Mittelwerte	—	0·6725	0·6280	0·5750	0·5145	0·4470	0·3695	—	—	—
	Intervalle		—	445	530	605	675	775	—	—	—
	nach der sprungweisen Zustandsänderung:										
←	g. Potentiale	0·7540	0·7280	0·7010	0·6740	0·6440	0·6210	0·5860	0·5440	0·4790	—
→	i. „	—	0·7200	0·6940	0·6560	0·6210	0·5830	0·5370	0·5230	0·3910	+0·0170
←	k. „	0·7360	0·7140	0·6850	0·6550	0·6410	0·5840	0·5410	0·4810	0·3870	—
	Mittelwerte	0·7450	0·7205	0·6930	0·6620	0·6350	0·5960	0·5545	0·5160	0·4190	0·0140
	Intervalle		235	275	310	270	390	415	385	970	4050

Die einzelnen Messreihen zeigen die bei Nickel und Eisen in Nitrobenzollösung beobachtete Periodizität in der Änderung der Potentialwerte, indem die abwärts gemessenen Reihen stets negativere Werte, die aufwärts gemessenen positivere Werte aufweisen als die nächstfolgende Reihe.

Sehr merkwürdig ist die plötzliche Aktivierung der Elektrode infolge Überschreitung einer bestimmten Stromstärke, die einen Sprung der Kurve[1]) veranlasst. Der erworbene aktive Zustand vermindert sich beim Verweilen auf niedern Stromstärken rasch, wie die Daten deutlich erkennen lassen.

In analoger Art wie der oben (Seite 63) beschriebene Versuch am Golde wurde mit der Platinelektrode der nachstehende

Versuch 5.

durchgeführt. Er lässt erkennen, dass hier die Aktivierung erst durch sehr erhebliche Ströme stark und dauernd erzeugt wird. Wie in dem

[1]) In der graphischen Darstellung (Fig. 10, VI) durch eine punktierte Linie angedeutet.

letztbeschriebenen Versuche erst mit Erreichung der Stromstärke 256 die Aktivierung plötzlich stark einsetzt, so zeigen sich auch hier erst, nachdem durch Polarisation mit Stromstärken dieser Grösse die Fähigkeit der Elektrode, sich zu aktivieren, erhöht worden ist[1]), die analogen Erscheinungen wie sie der erwähnte Versuch 3 an der Goldelektrode beschreibt. Solange man hingegen mit relativ geringen Stromstärken, bis 128, sei es auch sehr andauernd, polarisiert, ist die Aktivierung so instabil, dass man nicht jene Regelmässigkeiten wie im genannten Versuche 3, sondern unter allen Umständen ein Übergehen der Potentiale zu positivern Werten beobachtet.

Ich beobachtete nachstehende Werte.

Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm:

Dauer der Vorpolarisation in Minuten	Stärke der Vorpolarisation in Amp. $.10^{-4}$	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	Potential 1. Ablesung	Zeit zwischen den Ablesungen in Minuten	Potential 2. Ablesung
0	0	0	0·9710	4	0·9740
0	0	128	0·4370	30	0·4020
30	128	64	0·4920	40	0·3980
40	64	128	0·3200	20	0·2840
20	128	256	0·2380	10	0·2580
10	256	128	0·3860	10	0·2850
10	128	64	0·3900	8	0·3390
8	64	128	0·2570	12	0·2810
12	128	64	0·3660	20	0·3280
20	64	32	0·4170	10	0·3900
10	32	64	0·3040	15	0·3240

Die geschilderten Erfahrungen bewogen mich, die Elektrode nunmehr unmittelbar vor jeder Messreihe einige Minuten mit sehr hohen Strömen ($3000 . 10^{-4}$ Amp.) zu polarisieren und dann sehr rasch die Messung durchzuführen.

Versuch 6.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Die Elektrode wurde mit steigenden Strömen polarisiert und beobachtet. Bei Strom 3000.10^{-4} Amp. begann an ihrer ganzen Oberfläche Wasserstoffentwicklung. Das Potential war hierbei + 0·886 Volt.

Der Strom stieg nun spontan an, die Wasserstoffentwicklung wurde immer schwächer und verschwand schliesslich ganz, während das Potential rasch negativer wurde; nach 5 Minuten herrschte Strom 3200 und Potential + 0·372 (!)

Es treten also hier am Platin die gleichen interessanten Erscheinungen auf, die wir am Nickel bei der Reduktion des Nitrobenzols

[1]) Es sei hier an oben erwähnte Beobachtungen bei der Nitrobenzolreduktion an Eisen- und Nickelkathoden erinnert, die lehrten, dass, sobald die Aktivität einmal stark ausgebildet war, die Elektrode für dieselbe prädisponiert ist.

kennen lernten. Die Intensität und Schnelligkeit dieser Vorgänge ist hier grösser.

Nachdem im ganzen 10 Minuten in dieser Weise polarisiert worden war, wurde so rasch als möglich die nachstehende Messung durchgeführt.

Mess-richtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·8360	0·8080	0·7800	0·7480	0·7110	0·6740	0·6330
→	„	—	0·8010	0·7670	0·7310	0·6970	0·6600	0·6210
	Mittelwerte	0·8360	0·8045	0·7735	0·7395	0·7040	0·6670	0·6270
	Intervalle		315	310	340	355	370	400

Versuch 7.

Der Strom wurde nunmehr durch 20 Minuten ausgeschaltet und sodann ohne vorherige neuerliche Polarisation die folgende Messung in Ausführung gebracht.

Mess-richtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·7780	0·7480	0·7160	0·6780	0·6340	0·5750	0·4970
→	„	—	0·7440	0·7040	0·6650	0·6090	0·5630	0·4930
	Mittelwerte	0·7780	0·7460	0·7100	0·6715	0·6215	0·5690	0·4950
	Intervalle		320	360	385	500	525	339

Der Unterschied der beiden Versuche ist deutlich. In Versuch 6 sind die Potentiale bedeutend negativer und die Intervalle kleiner und gleichmässiger als in dem vorliegenden nach Stromunterbrechung durchgeführten Versuche.

Versuch 8.

wurde in analoger Weise wie Versuch 6 durchgeführt. Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm, wie oben. Bei der Polarisation mit Strom 3000.10^{-4} Amp. machte ich bezüglich der Änderungen des Stroms, Potentials und der Wasserstoffentwicklung wieder die gleichen Beobachtungen, wie sie oben beschrieben worden sind.

Dauer der Vorpolarisation: 10 Minuten.

Mess-richtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·8460	0·8200	0·7980	0·7680	0·7380	0·7040	0·6730
→	„	—	0·8160	0·7840	0·7510	0·7170	0·6830	0·6450
	Mittelwerte	0·8460	0·8180	0·7910	0·7595	0·7275	0·6935	0·6590
	Intervalle		280	270	315	320	340	345
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}1077 \log I.10^4 - 0{\cdot}8087$						
	Berechnetes Potential			0·7914	0·7590	0·7266	0·6924	0·6617
	Δ			+ 4	— 5	— 9	+ 9	+ 27
	Max. rel. Abweichung				2%			

Versuch 9.

In gleicher Art wie vorstehend durchgeführt; die Erscheinungen sind wieder die schon berichteten. Dauer der Vorpolarisation mit Strom 3000.10^{-4} Amp. war 10 Minuten. Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Mess-richtung	Stromstärke in Ampère $.10^{-4}$	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·8010	0·7730	0·7410	0·7080	0·6740
→	„	—	0·7660	0·7320	0·6980	0·6610
←	„	0·7940	0·7620	0·7300	0·6960	—
→	„	—	0·7590	0·7235	0·6990	0·6510
	Mittelwerte	0·7975	0·7650	0·7315	0·7000	0·6620
	Intervalle		325	333	314	380
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}111 \log I.10^4 - 0{\cdot}8008$				
	Berechnetes Potential	0·7985	0·7650	0·7315	0·6981	0·6647
	Δ	+ 10	0	0	— 19	+ 27

Max. rel. Abweichung 2%

Versuch 10.

Wie vorstehend, nach 10 Minuten langer Vorpolarisation mit Strom 3000.10^{-4} Amp. durchgeführt. Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Mess-richtung	Stromstärke in Ampère $.10^{-4}$	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·7890	0·7640	0·7350	0·7050	0·6730
→	„	—	0·7570	0·7230	0·6900	0·6640
	Mittelwerte	0·7890	0·7605	0·7290	0·6975	0·6685
	Intervalle		285	315	317	290
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0996 \log I.10^4 - 0{\cdot}7888$				
	Berechnetes Potential	0·7888	0·7589	0·7289	0·6989	0·6690
	Δ	— 2	— 16	— 1	+ 14	+ 5

Max. rel. Abweichung 1·3%

Versuch 11.

Zwei unmittelbar und ohne Stromunterbrechung nach den eben angeführten gemessene Reihen ergaben:

Mess-richtung	Stromstärke in Ampère $.10^{-4}$	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·7810	0·7500	0·7180	0·6850	0·6500
→	„	—	0·7460	0·7100	0·6710	0·6280
	Mittelwerte	0·7810	0·7480	0·7140	0·6780	0·6390
	Intervalle		330	340	360	390
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}1177 \log I.10^4 - 0{\cdot}8897$				
	Berechnetes Potential	0·7834	0·7479	0·7125	0·6771	0·6417
	Δ	+ 24	— 1	— 15	— 9	+ 27

Max. rel. Abweichung 1·9%

Man sieht, dass der Elektrodenzustand sich bereits erheblich verändert hat, wiewohl die Messungen äusserst rasch und in unmittelbarer Folge ausgeführt wurden.

Bemerkenswert ist, dass bei allen vorstehenden, nach intensiver Polarisation ausgeführten Versuchen erhebliche Strompulsationen beobachtet wurden. Die Elektrode befindet sich hier in einem Zustande von eng begrenzter Dauer, den sie zu verlassen strebt.

Eisen.

Versuch 1.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm. Am Rande der Elektrode bildete sich in der Hypochloritlösung ein Roststreifen, die übrige Fläche blieb blank. Potential, stromlos — 0·365. Es wurde allmählich negativer. 10 Minuten wurde mit Strom 128.10^{-4} Amp. vorpolarisiert.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·3690	0·3550	0·3370	0·3130	0·2930	0·2490
→	„	—	0·3560	0·3330	0·3060	0·2950	0·2440
Mittelwerte		0·3690	0·3555	0·3350	0·3095	0·2940	0·2465
Intervalle			135	205	245	155	475

Es ist bemerkenswert, dass nach erfolgter Polarisation bei Strom 4.10^{-4} Amp. ein negativeres Potential herrscht als vorher im stromlosen Zustande. Durch Vorpolarisation mit starken Strömen kann man zu noch negativern Werten gelangen.

Eisen ist hier nicht indifferent, worauf auch das stark positive Potential im stromlosen Zustande (an Platin in gleicher Lösung — 0·971 Volt) deutet. Die Polarisierbarkeit der Elektrode ist geringer als an Platin, und die Intervalle sind sehr unregelmässig.

Polarisiert man die Elektrode vor der Messung sehr stark kathodisch (siehe folgenden Versuch), so werden die Intervalle höher und gleichmässiger. Gleichzeitig wird aber die Polarisierbarkeit der Elektrode in anderer Hinsicht vermindert, die Potentialwerte liegen nunmehr um 0·03—0·08 Volt negativer. Der Elektrodenzustand ist dann äusserst instabil.

Versuch 2.

Die Elektrode wurde mit steigenden Strömen polarisiert und beobachtet. Bei Strom 3700.10^{-4} Amp. begann Wasserstoffentwicklung. Das Potential sank von anfänglich + 0·736 bald auf + 0·579 Volt, während die Wasserstoffentwicklung allmählich schwächer wurde und schliesslich verschwand.

Mess-richtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4500	0·4180	0·3802	0·3390	0·2990
→	„	—	0·3960	0·3480	0·2990	0·2550
	Mittelwerte	0·4500	0·4079	0·3640	0·3190	0·2770
	Intervalle		430	430	450	420
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1444 \log I.10^4 - 0{\cdot}5806$				
Berechnetes Potential		0·4503	0·4068	0·3634	0·3199	0·2764
	J	+ 3	— 2	— 6	+ 9	— 6

Maximale relative Abweichung: $^1/_2$%.

Versuch 3.

Nunmehr wurde die Elektrode bis zu heftigster Wasserstoffentwicklung mit Strom 4500.10^{-4} Amp. durch 10 Minuten polarisiert. Danach fand ich erheblich positivere Werte als nach der Vorpolarisation an der Grenze der Wasserstoffentwicklung im vorigen Versuche, der Kurvenverlauf ist unregelmässiger, — die Elektrode minder aktiviert.

Mess-richtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4030	0·3720	0·3400	0·3150	0·2850	0·2310
→	„	—	0·3620	0·3300	0·3010	0·2780	0·2200
	Mittelwerte	0·4030	0·3675	0·3350	0·3080	0·2875	0·2255
	Intervalle		355	325	270	265	560

Nickel.

Dieses Metall charakterisiert hier die ausserordentlichste Unbeständigkeit des Elektrodenzustandes. Stromstärke und Potential ändern sich je nach der vorangegangenen Polarisation mit grösster Schnelligkeit in der einen oder andern Richtung. In wenigen Minuten kann man das Potential um mehrere Zehntel Volt steigen oder fallen, die Stromstärke sich vervielfachen oder verkleinern sehen.

Ein Versuch, den Zusammenhang von Konzentration und Stromstärke zu ermitteln, ergab nachstehende Daten.

Versuch 1.

In reinen Elektrolyten herrschte stromlos Potential — 0·244 Volt. Der Reststrom sank sehr rasch auf verschwindende Werte.

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential — 0·015 Volt.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0·012	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
Stromstärke in Amp.10^{-4}	0·75	1·75	3·25	5·65	17·0	40·0
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	60·0	70·0	65·0	56·5	85·0	100

Versuch 2.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}4.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Nach Durchführung des eben beschriebenen Versuches wurde Strom 64.10^{-4} Amp. eingestellt, der ein Potential von + 0·015 Volt erforderte, das innerhalb fünf Minuten auf + 0·02 Volt anstieg.

Danach wurde der Strom durch 10 Minuten unterbrochen und nach dieser Pause wieder Strom 64 eingestellt. Derselbe ergab jetzt ein Potential von mehr als + 0·5 Volt (!), das äusserst rasch herunterlief, nach 4 Minuten ca. + 0·323 nach weitern 7 Minuten + 0·105 Volt betrug. Der Strom sucht dabei in intensivster Weise zu steigen und wurde immer wieder zurückreguliert. Ich steigerte ihn sodaun und fand bei Strom 1000 Wasserstoffentwicklung, die aber sehr rasch verschwindet, während der Strom dauernd spontan steigt. Vier Minuten wurde mit obiger Stromstärke polarisiert. Danach erforderte Strom 64 nur mehr ein Potential von — 0·149. Ein Versuch, sodann eine Strompotentialkurve zu ermitteln, ergab nachstehendes Bild.

Messrichtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·3060	0·2500	0·1760	0·1350	0·0950
	Intervalle		560	740	410	400
→	Potentiale	0·3060	0·2190	0·1620	0·1400	0·1140
	Intervalle		870	570	220	260

Versuch 3.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Die Elektrode zeigte in der Hypochloritlösung stromlos ein Potential von — 0·563 Volt, also ebenfalls einen positivern Wert als die Platinelektrode. Sie blieb aber durchaus blank.

Strom 128.10^{-4} Amp. erforderte anfangs Potential + 0·295 Volt, nach 15 Minuten nur noch + 0·195 Volt. Ich polarisierte mit steigenden Strömen und fand Beginn der Wasserstoffentwicklung bei Strom 2500.10^{-4} Amp. Der Strom steigt wieder spontan äusserst rasch bis 3000 an, während die Wasserstoffentwicklung verschwindet. Nachdem bei diesen hohen Stromstärken im ganzen sieben Minuten verweilt worden war, erforderte Strom 128 nur ein Potential von — 0·291 Volt, das sich rasch änderte. Möglichst rasch wurde hierauf eine Strompotentialkurve zu bestimmen versucht.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4280	0·4070	0·3730	0·3360	0·3030	0·2610
	Intervalle		210	340	370	330	420
→	Potentiale	0·4280	0·3760	0·3430	0·3190	0·2990	0·1690
	Intervalle		520	230	240	200	1300 (!)

Versuch 4.

Ein auffallendes Verhalten, dessen Ursache nicht aufgeklärt ist, zeigte die Elektrode, als ich sie unmittelbar nach Beendigung des eben beschriebenen Ver-

suchs wieder bis zur Wasserstoffentwicklung polarisierte. Diese trat wie oben bei Strom 2500 ein, Potential war + 0·735. Der Strom steigt spontan, aber nicht so rasch wie beim vorigen Versuche, nach 4 Minuten steht er bei 2550, das Potential ist hierbei auf + 0·635 zurückgegangen. Die Wasserstoffentwicklung erfolgt stossweise, hört auf, tritt dann plötzlich wieder an bestimmten Randstellen der Elektrode in Form einer Wolke auf, um wieder zu verschwinden u. s. f.

Beim Versuche, nunmehr Strom 128 einzustellen, ist dieser kaum zu halten, indem er sehr schnell sinkt, während das Potential mit grösster Geschwindigkeit von ca. — 0·2 bis über 0 hinauf eilt. Ich versuchte, auf Strom 64 zu gehen, und fand ein Potentialintervall gegen Strom 128 von nicht weniger als 0·3 Volt (!) (das Potential war hier ca. — 0·3 Volt).

Versuch 5.

Die Elektrode wurde nun nochmals, und zwar bis zu dem Punkte polarisiert, dass völlig gleichmässige Wasserstoffentwicklung über der ganzen Fläche stattfand. Der Strom betrug hierbei $2650 . 10^{-4}$ Amp. Die Erscheinungen des vorigen Versuchs — die stossweisen Veränderungen blieben jetzt aus. Nach 7 Minuten dauernder Polarisation wurde äusserst rasch nachstehende Messung durchgeführt.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $. 10^{-4}$	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4290	0·3930	0·3610	0·3270	0·3030	0·2750
→	„	—	0·3790	0·3470	0·3170	0·2860	—
	Mittelwerte	0·4290	0·3860	0·3540	0·3220	0·2945	—
	Intervalle		430	320	320	275	—
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1021 \log I . 10^4 - 0{\cdot}4775$					
	Berechnetes Potential		0·3853	0·3546	0·3289	0·2932	—
	Δ		— 7	+ 6	+ 19	— 13	
	Max. rel. Abweichung				2 %		

Eine vergleichende Zusammenstellung der bei einem bestimmten mittlern Strome ($32 . 10^{-4}$ Amp.) beobachteten Potentiale, sowie eine solche der empirischen Funktionen und ihrer theoretischen Umformung gibt nachstehende Tabelle auf Seite 72.

Man erkennt, welchen ausserordentlichen Einfluss die Vergangenheit der Elektrode übt. Durch diesen wird hier das Depolarisationsvermögen der Elektrode in noch stärkerm Masse beeinflusst als durch die Natur des Elektrodenmetalls.

Der Vergleich der gefundenen Funktionen zeigt wieder wie früher, dass starke Vorpolarisation die Konstante vor dem Logarithmus erniedrigt und gleichzeitig die Konstante K_a vergrössert, letzteres in sehr hohem Masse. So ist die erstere Konstante in dem dritten Versuche an Platin nach Polarisation mit Strom $3000 . 10^{-4}$ Amp. weniger als halbfach, die Konstante K_a 280000fach so hoch als in dem Versuche, der ohne vorherige Polarisation ausgeführt ist.

Metall und Vorbehandlung	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ im ccm	Potential bei Strom: 32.10^{-4} Amp. (negativ)	Empirische Funktion $E = k \log I.10^4 \pm K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_a . C}$
Platin nach Polarisation mit Strom 3000	0·8	0·7315	$E = 0{\cdot}1111 \log I.10^4 - 0{\cdot}8008$	$E = 0{\cdot}1111 \log \frac{I}{1540.10^4\, C}$
„	„	0·7275	$E = 0{\cdot}1077 \log I.10^4 - 0{\cdot}8087$	$E = 0{\cdot}1077 \log \frac{I}{2230.10^4\, C}$
„	„	0·7290	$E = 0{\cdot}0996 \log I.10^4 - 0{\cdot}7888$	$E = 0{\cdot}0996 \log \frac{I}{8310.10^4\, C}$
Platin, unmittelbar nach dem vorigen Versuche, ohne neuerliche hohe Polarisation	„	0·7140	$E = 0{\cdot}1177 \log I.10^4 - 0{\cdot}8897$	$E = 0{\cdot}1177 \log \frac{I}{453.10^4\, C}$
Platin, nach 20 Minuten langer Stromunterbrechung	„	0·6215	—	—
Platin, ohne jede vorherige Polarisation	0·057	—	$E = 0{\cdot}2036 \log I.10^4 - 0{\cdot}4548$	$E = 0{\cdot}2036 \log \frac{I}{0{\cdot}0301.10^4 C}$
Elektrolyt. Gold, schwache Vorpolarisation	0·457	—	$E = 0{\cdot}1493 \log I.10^4 - 0{\cdot}8030$	$E = 0{\cdot}1493 \log \frac{I}{5{\cdot}22.10^4\, C}$
Eisen, nach Polarisation mit Strom 3700	0·8	0·3640	$E = 0{\cdot}1444 \log I.10^4 - 0{\cdot}5806$	$E = 0{\cdot}1444 \log \frac{I}{0{\cdot}131.10^4\, C}$
Eisen, nach schwacher Vorpolarisation (mit Strom 128)	„	0·3095	—	—
Nickel, nach Polarisation mit Strom 2600	„	0·3220	$E = 0{\cdot}1021 \log I.10^4 - 0{\cdot}4775$	$E = 0{\cdot}1021 \log \frac{I}{0{\cdot}594.10^4\, C}$

Wie rasch sich anderseits der aktive Zustand hier verliert, zeigt der unmittelbar nach dem erstgenannten ausgeführte Versuch, der bereits eine Erhöhung der erstern Konstante um nahe 20% und eine Verminderung der zweiten auf fast den zwanzigsten Teil aufweist.

V. Chinhydron.

Die Reduktion, bezw. Oxydation des Chinhydrons ist eine umkehrbare Reaktion, ihr entspricht ein experimentell fassbarer endlicher Gleichgewichtszustand und ein scharf definiertes Gleichgewichtspotential.

Das Chinhydron verhält sich wie eine Mischung von Chinon + Hydrochinon, die bei der Reduktion, bezw. Oxydation glatt ineinander übergehen, wie ich durch besondere Versuche zeigen konnte, über die an anderm Orte berichtet wird.

Die Polarisation der Chinhydronelektrode zeigt ein von den bisher behandelten Prozessen völlig verschiedenes Bild. Das Potential verschiebt

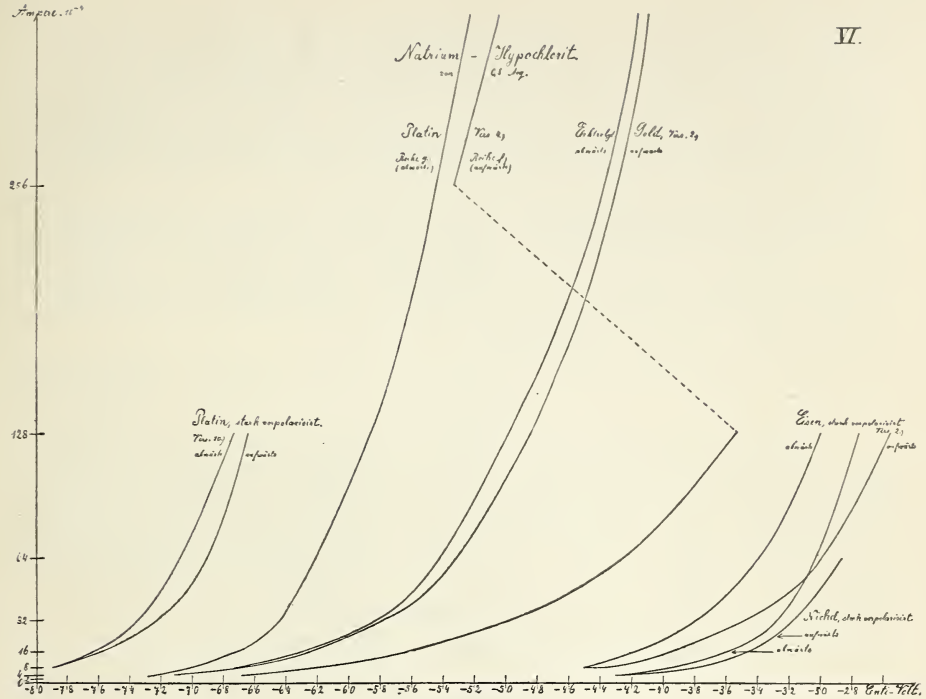
VI.
Natrium - Hypochlorit
Platin
Gold
Platin, stark verpolarisirt.
Eisen, stark verpolarisirt
Nickel, stark verpolarisirt
Enti-Volt.

Fig. 10.

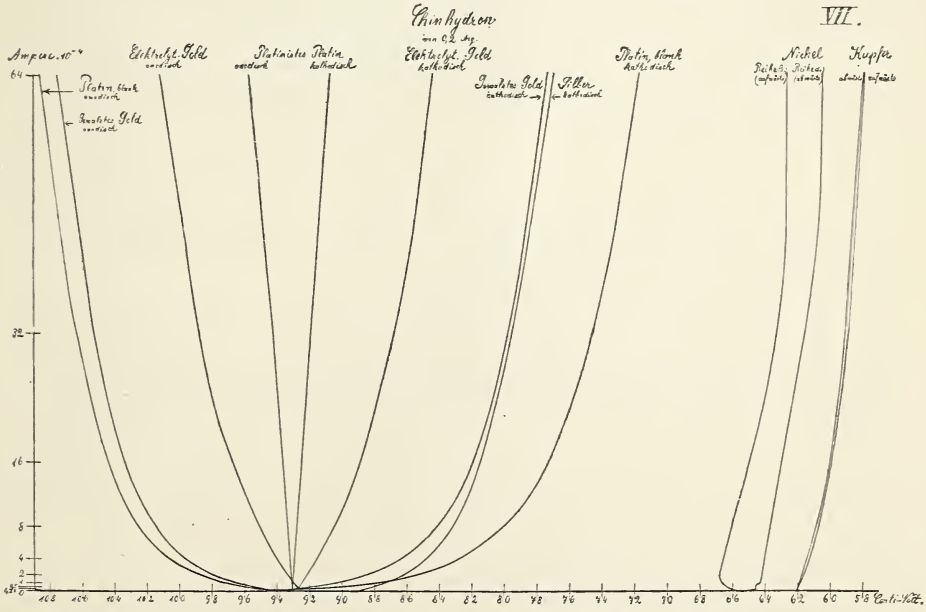
VII.
Chinhydron
Platin, blank
Elektrolyt. Gold
Platinistes Platin
Elektrolyt. Gold
Platin, blank
Nickel
Kupfer
Enti-Volt.

Fig. 11.

sich auf beiden Seiten — durch kathodische oder anodische Polarisation — bei sehr kleinen Strömen nur geringfügig, die Intervalle der Potentialwerte bei weiterhin verdoppelten Strömen wachsen rasch mit der Stromstärke und streben einem Maximum zu. Unterbricht man den Strom, so fällt das Potential der Elektrode innerhalb weniger Minuten auf den Ruhewert zurück.

Die elektrische Reduktion, bezw. Oxydation des Chinonhydrochinons ist von Haber und Russ[1]) experimentell und theoretisch untersucht worden. Der Polarisationsverlauf lässt sich in Funktionen der Form: $E = k \log (I + k) \pm K$ darstellen.

Elektrolyt.

Zu den Versuchen mit Chinhydron diente die auch bei der Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung benutzte alkoholisch-wässrige Schwefelsäure von der Zusammensetzung: 200 ccm einer wässrigen Schwefelsäure vom Gehalte $3{\cdot}936 . 10^{-3}$ Amp. H_2SO_4 im Kubikcentimeter mit 95%igem Alkohol auf ein Liter aufgefüllt. Spezifische Leitfähigheit des Elektrolyten: 0·0162 reziproken Ohm.

Entlüftet wurde mit Kohlensäure (vergl. S. 24).

Depolarisator.

Das verwendete Chinhydronpräparat war aus käuflichem Chinon und Hydrochinon (von C. A. F. Kahlbaum) dargestellt.

Die geringe Löslichkeit dieser Substanz gestattete nicht, über die Konzentration von 0·2 Äquivalenten $. 10^{-3}$, d. i. 0·1 Mole $. 10^{-3}$ im Kubikcentimeter hinauszugehen.

Elektroden.

Zur Untersuchung gelangten: Goldblech, elektrolytisches Gold, Silberblech, Kupferblech, Nickelblech.

Zum Vergleiche seien hier zunächst die Resultate einer von Haber und Russ[2]), unter gleichartigen Verhältnissen wie hier, mit blanker Platinkathode ausgeführten Messung der Strompotentialbeziehung bei der kathodischen und anodischen Polarisation einer Chinhydronlösung voran gestellt.

Sämtliche Potentialwerte sind, wo nicht ausdrücklich bemerkt, negativ.

---

[1]) Vergl. Anmerkg. Seite 3.

[2]) Vergl. Anmerkg. Seite 3.

Platin.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm.

Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
Kathodische Polarisation.										
Potentiale (Mittel aus 4 Messreihen)	0·9295	0·9109	0·8980	0·8782	0·8544	0·8277	0·8008	0·7733	0·7451	0·7162
Intervalle		186	129	198	238	267	269	275	282	289
Anodische Polarisation.										
Potentiale (Mittel aus 4 Messreihen)	0·9300	0·9455	0·9558	0·9704	0·9882	1·0067	1·0251	1·0440	1·0635	1·0858
Intervalle		155	103	146	178	185	184	189	195	223

In Abwesenheit des Depolarisators zeigte die Elektrode in dem Elektrolyten stromlos ein Potential von — 0·710 Volt. Ein kathodischer Reststrom kommt daher nicht in Betracht. Anderseits hebt bereits der minimale anodische Reststrom von 0·03 Amp. 10^{-4} das Potential auf 1·115 Volt.

Bei den andern Edelmetallen fand ich in diesem Elektrolyten ähnlich geringe Restströme. Dadurch ist es ermöglicht, das Messbereich auch auf sehr kleine Stromstärken auszudehnen. Die gute Konstanz des Elektrodenzustandes an den Edelmetallen gestattete, die Messungen in dem ausgedehnterm Messbereiche mit grosser Genauigkeit vorzunehmen.

Gewalztes Gold.

Ohne Depolisator zeigte die Elektrode stromlos ein Potential von — 0·886 Volt, kathodischer wie anodischer Reststrom waren verschwindend.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
Kathodische Polarisation.											
←	Potentiale	—	0·9243	0·9158	0·9030	0·8856	0·8644	0·8437	0·8210	0·7994	0·7761
→	„	—	—	0·9158	0·9020	0·8831	0·8614	0·8387	0·8155	0·7935	0·7682
	Mittelwerte	0·9326	0·9243	0·9158	0·9025	0·8843	0·8629	0·8412	0·8182	0·7965	0·7722
	Intervalle		83	85	133	182	214	217	230	217	243
Anodische Polarisation.											
←	Potentiale	—	0·9416	0·9505	0·9628	0·9787	0·9970	1·0137	1·0319	1·0515	1·0714
→	„	—	—	0·9505	0·9638	0·9792	0·9970	1·0167	1·0364	1·0560	1·0784
	Mittelwerte	0·9326	0·9416	0·9505	0·9633	0·9790	0·9970	1·0152	1·0341	1·0537	1·0749
	Intervalle		90	89	128	157	180	182	189	196	212

Elektrolytisches Gold.

Ohne Depolarisator, stromlos herrschte ein Potential von — 0·905, kathodischer Reststrom bei Potential: — 0·84 war 0·02 Ampère.10^{-4}, anodischer Reststrom bei Potential — 1·02 war 0·05 Ampère.10^{-4}.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
					Kathodische Polarisation.						
←	Potentiale	—	0·9267	0·9267	0·9257	0·9218	0·9168	0·9070	0·8903	0·8696	0·8462
→	„	—	—	0·9267	0·9247	0·9208	0·9148	0·9031	0·8863	0·8647	0·8402
	Mittelwerte	0·9267	0·9267	0·9267	0·9252	0·9213	0·9158	0·9050	0·8883	0·8672	0·8432
	Intervalle		0	0	15	39	55	108	167	211	240
					Anodische Polarisation.						
←	Potentiale	—	0·9277	0·9277	0·9298	0·9327	0·9391	0·9489	0·9651	0·9859	1·0092
→	„	—	—	0·9277	0·9298	0·9332	0·9401	0·9514	0·9691	0·9888	1·0142
	Mittelwerte	0·9277	0·9277	0·9277	0·9298	0·9330	0·9396	0·9502	0·9671	0·9874	1·0117
	Intervalle		0	0	21	32	66	106	169	203	243

Ein Vergleich der vorstehenden Messergebnisse mit den früher angeführten Werten an blanker Platinelektrode lässt auf eine höhere Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion am Golde schliessen.

Der kleinste Strom verschiebt das Gleichgewichtspotential am Platin kathodisch mehr als doppelt so stark als am gewalzten Golde und mit der höchsten kathodischen Stromstärke erreichen wir an letzterm einen um 0·056 Volt negativern Wert als am Platin.

Gleichzeitig ist analog die anodische Polarisierbarkeit der Elektrode vermindert.

Eine noch weit grössere Beschleunigung ebensowohl der kathodischen wie anodischen Depolarisation bewirkt das Elektrolytgold[1]). Bis Strom 0·5 ist hier die Elektrode kathodisch wie anodisch völlig unpolarisierbar. Die vergoldete Elektrode war blank poliert, so dass eine Vergrösserung der Oberfläche von der Art wie an platiniertem Platin hier nicht in Frage kommt.

Die Tatsache, dass ebensowohl die anodische wie kathodische Polarisierbarkeit am Golde im gleichen Sinne verändert wird, ist wichtig. Man wird hieraus schliessen dürfen, dass es sich hier um einen typisch katalytisch beschleunigenden Einfluss handelt, der das Gleichgewicht

[1]) Erich Müller fand bei Reduktionsreaktionen an vergoldetem Platindraht eine geringere „Überspannung“ als an glattem Golddraht, d. h. bei geringerm Potentiale „merklichen“ Stromdurchgang. Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 1 (1900).

nicht verschiebt, wie dies denn auch die Übereinstimmung der Gleichgewichtspotentiale in allen diesen Fällen zeigt.

Platiniertes Platin.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
				Kathodische Polarisation.							
←	Potentiale	—	0·9307	0·9307	0·9307	0·9297	0·9287	0·9278	0·9238	0·9181	0·9050
→	„	—	—	0·9307	0·9307	0·9302	0·9292	0·9278	0·9248	0·9181	0·9075
Mittelwerte		0·9307	0·9307	0·9307	0·9307	0·9300	0·9290	0·9278	0·9243	0·9181	0·9062
Intervalle			0	0	0	7	10	12	35	62	119
				Anodische Polarisation.							
←	Potentiale	—	0·9307	0·9307	0·9307	0·9312	0·9317	0·9336	0·9365	0·9428	0·9584
→	„	—	0·9307	0·9307	0·9307	0·9312	0·9317	0·9336	0·9355	0·9413	0·9550
Mittelwerte		0·9307	0·9307	0·9307	0·9307	0·9312	0·9317	0·9336	0·9360	0·9420	0·9567
Intervalle			0	0	0	5	5	19	24	60	147

Ohne Depolarisator hatte das platinierte Platin in dem Elektrolyten ein Potential von — 0·837 und bei dem minimalen Reststrome von 0·01.10^{-4} Amp. ein solches von bereits — 0·593 Volt aufgewiesen. Der anodische Reststrom hingegen war höher. Er betrug bei — 1·02 Volt 0·17.10^{-4} Amp.

Die Polarisation der platinierten Elektrode in Gegenwart von Chinhydron zeigt ein ähnliches, nur viel extremeres Verhalten wie diejenige des Elektrolytgoldes. Bei niedern Stromstärken ist die Elektrode ganz unpolarisierbar, dann aber steigen die Intervalle rasch an.

Bemerkenswert ist, dass sowohl die platinierte als die vergoldete Elektrode sich auch durch die Schnelligkeit auszeichneten, mit der sich, selbst nach Polarisation mit hohen Stromstärken unmittelbar das Gleichgewichtspotential wieder einstellte. An der blanken Platinelektrode dauerte dies stets längere Zeit (mehrere Minuten).

Vergleicht man die Verhältnisse bei einer umkehrbaren Reaktion, wie sie hier vorliegt mit den Beobachtungen an irreversiblen Vorgängen, so erkennt man, dass die Änderung der Polarisierbarkeit, wie sie z. B. das Gold bewirkt, hier in anderer Art den Kurvenlauf ändert als dort. Der innere Zusammenhang in beiden Gruppen von Vorgängen wird klar, wenn man erwägt, dass in letzterm Falle das Gleichwichtspotential unbegrenzt weit von dem Potentiale der polarisierten Elektrode entfernt zu denken ist.

Experiment wie Theorie lassen darauf schliessen, dass die Potentialintervalle bei der reversiblen Reaktion mit steigenden Strömen einem

Grenzwerte zustreben. Rückt nun das Gleichgewichtspotential in unbegrenzte Entfernung, d. h. ist die Reaktion irreversibel, so muss natürlich der Grenzwert der Potentialintervalle schon bei den kleinsten Strömen erreicht sein, und es können durch beschleunigende oder hemmende Einflüsse dann, wie wir gesehen haben, parallele Kurvenverschiebungen einerseits, Änderungen des sonst konstanten Potentialintervalls, d. h. Richtungsänderungen des Kurvenverlaufs anderseits eintreten. Bei reversiblen Reaktionen hingegen, wo alle Kurven durch das Gleichgewichtspotential gehen, kann sich einesteils die Distanz von diesem ändern, andernteils der Grenzwert, dem das Potentialintervall mit steigenden Strömen zustrebt.

Die eben gegebene Auffassung findet eine Stütze in von Haber und Russ[1]) gesammelten Erfahrungen über die Depolarisation von Platinelektroden durch Chinon-Hydrochinon. Es gelang dort, die Strompotentialkurven durch Gleichungen von der Form $E = k \log (I + \varkappa) \pm K$ auszudrücken, deren theoretische Deutung im allgemeinen Teile (S. 17) berührt worden ist.

Man erkennt, dass die Potentialintervalle, die einer solchen Funktion entsprechen, mit steigender Stromstärke einem Grenzwerte zustreben:

$$E - E' = k \log \left(\frac{I + \varkappa}{I' + \varkappa} \right),$$

$$\lim (E - E')_{J = \infty} = k.$$

Vergleicht man die Versuche an gewalztem und elektrolytischem Golde, so erkennt man, dass die bei den höchsten Stromstärken in beiden Fällen erreichten Potentialintervalle gleich und auch nur mässig von denen am blanken Platin unterschieden sind, während die Entfernung vom Gleichgewichtspotentiale eine äusserst verschiedene ist. Das wäre dahin zu deuten, dass es sich hier hauptsächlich um eine analoge Änderung handelt, wie sie in der parallelen Kurvenschiebung beispielsweise bei der sauren Nitrobenzolreduktion ebenfalls am Golde beobachtet wurde, eine Änderung, die sich theoretisch hauptsächlich auf die — katalytische — Vergrösserung der Geschwindigkeitskonstante zurückführen liess.

Wir gelangen so zu demselben Schluss, der oben aus der gleichartigen Änderung der anodischen und kathodischen Polarisierbarkeit der Elektrode gezogen wurde.

---

[1]) Vergl. Anmerkg. S. 3

Angreifbare Elektroden.

Die Metalle Silber, Kupfer und Nickel verhalten sich in der schwefelsauren Chinhydronlösung nicht indifferent, sondern bilden Ionen.

Die Silberelektrode bedeckt sich, wenn man sie längere Zeit in der Chinhydronlösung stehen lässt, mit einem leichten Anfluge, offenbar von Silbersulfat. In der Lösung fanden sich indes keine analytisch fassbaren Silbermengen.

Während das Gleichgewichtspotential der Chinhydronlösung an den indifferenten Elektroden — 0·930 Volt betrug, zeigt die Silberelektrode in der Chinhydronlösung den Wert — 0·890 Volt. Die Elektrode polarisiert sich kathodisch sehr erheblich. Die geringe Konzentration an Silberionen, die sich bildete, hat offenbar keinen oder unerheblichen Anteil an der Depolarisation.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Kupferelektrode. An ihr ist das Potential im stromlosen Zustande bis auf — 0·621 Volt herabgesetzt. Sie ist nur mehr sehr wenig polarisierbar. Ob diese geringe Polarisierbarkeit durch Fällung gelöster Kupferionen zu erklären ist oder auf einer Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit, sei es durch Vermittlung des Kupfers, sei es durch einen katalytischen Einfluss desselben beruht ist, eine Frage, die eine Untersuchung für sich erfordert, der ich experimentell nicht näher getreten bin.

Am merkwürdigsten verhält sich auch hier das Nickel als Kathode. Es wird, wie zu erwarten, hier erheblich angegriffen. Seine Polarisierbarkeit ist gering, immerhin etwas grösser als die des Kupfers. Bemerkenswert sind eigenartige, spontane, periodisch auftretende Änderungen des Elektrodenzustandes. Polarisiert man die Elektrode kathodisch, so wird sie, die zunächst natürlich ein positiveres Potential zeigt als vorher im stromlosen Zustande, allmählich immer negativer, wie wir dies auch in andern Depolarisatoren beobachteten. Plötzlich nimmt nun dieser Vorgang ein äusserst rasches Tempo an, die Stromstärke steigt spontan sehr rasch an, während das Potential negativer wird. Nach einigem Verweilen auf einem gewissen Maximum kehrt sich mit einmal das Spiel um, der Strom fällt, das Potential wird positiver bis zu einem gewissen Punkte, doch ist dieser Rückschlag verhältnismässig eng begrenzt. Vergrössert man jetzt die Stromstärke, so wiederholt sich das merkwürdige Spiel.

Versuch 1. **Silber.**

Ohne Depolarisator zeigte die Elektrode stromlos ein Potential von — 0·631 Volt. Der minimale Reststrom von $0{\cdot}04.10^{-4}$ Ampère verschiebt dasselbe auf — 0·530 Volt.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	—	0·8852	0·8802	0·8713	0·8604	0·8466	0·8288	0·8101	0·7880	0·7640
→	„	—	—	0·8802	0·8733	0·8614	0·8485	0·8328	0·8166	0·7984	0·7700
←	„	—	0·8862	0·8812	0·8743	0·8624	0·8475	0·8308	0·8136	0·7934	—
→	„	—	—	0·8822	0·8753	0·8629	0·8485	0·8338	0·8176	0·7984	0·7710
	Mittelwerte	0·8900	0·8857	0·8810	0·8735	0·8618	0·8478	0·8315	0·8145	0·7945	0·7683
	Intervalle		43	47	75	117	140	163	170	200	262

Versuch 2.

Die Elektrode wurde unter Strom eingesetzt, um Lösung von Silber zu verhindern, und erst nach Versuchsbeendigung das stromlose Potential geprüft.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Stromstärke in Ampère.10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
Potentiale (Mittel aus 4 Messreihen)	0·8970	0·8970	0·8944	0·8898	0·8816	0·8694	0·8558	0·8391	0·8210	0·7992
Intervalle		0	26	46	82	122	136	167	181	218

Kupfer.

Ohne Depolarisator war das Potential der Elektrode stromlos — 0·50 Volt. Das Potential — 0·40 Volt erforderte den Reststrom 0·5.10^{-4} Amp.

Konzentration 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	—	0·6207	0·6201	0·6196	0·6178	0·6150	0·6086	0·5999	0·5902	0·5788
→	„	—	0·6205	0·6199	0·6188	0·6168	0·6124	0·6072	0·5989	0·5888	0·5778
	Mittelwerte	0·6213	0·6206	0·6200	0·6192	0·6173	0·6137	0·6079	0·5994	0·5895	0·5783
	Intervalle		7	6	8	19	36	58	85	99	112

Sämtliche Ströme zeigten ein stossweises Pulsieren. Nach Versuchsbeendigung steigerte ich den Strom bis auf 1200 Amp..10^{-4}. Dieser Strom stieg spontan rasch weiter an, im Verlaufe von 3 Minuten bis 1300 Amp..10^{-4}.

Nickel.

Ohne Depolarisator findet man das Potential der Nickelelektrode bei etwa — 0·196 Volt. Ein Strom von 1·0.10^{-4} Amp hebt es auf — 0·146 Volt. In einer Chinhydronlösung von 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm herrschte stromlos Potential — 0·648; es wurde langsam positiver.

Konzentration: 0·2 Äquiv. 10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
α. ←	Potentiale	0·6515	0·6457	0·6457	0·6437	0·6422	0·6407	0·6370	0·6300	0·6150	0·6035
	Intervalle	rasch negativer werdend	0	20	15	15	37	70	150	115	
β. →	Potentiale	0·6545	0·6605	0·6635	0·6665	0·6675	0·6655	0·6606	0·6497	0·6322	0·6253
	Intervalle		— 30	— 30	— 10	+ 20	49	109	175	69	

In der mit steigenden Strömen gemessenen Kurve β, überwiegt jener Einfluss, der die Stromstärke zu steigern, das Potential negativer zu machen sucht so, dass der unterste Teil dieser kathodischen Kurve wie eine anodische Kurve gebogen erscheint.

Nachstehende Tabelle ergibt eine Zusammenstellung der Potentialwerte, die bei einer mittlern Stromstärke (8.10^{-4} Amp.) an den verschiedenen Metallen in der Chinhydronlösung beobachtet wurden.

Metall	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ im ccm	Potential bei Strom 8.10^{-4} Amp.
Kathodische Polarisation.		
Platiniertes Platin	0·2	0·9278
Elektrolytisches Gold	„	0·9050
Gewalztes Gold	„	0·8412
Silber	„	0·8315
Blankes Platin	„	0·8008
Nickel	„	0·6420
Kupfer	„	0·6079
Anodische Polarisation.		
Platiniertes Platin	0·2	0·9336
Elektrolytisches Gold	„	0·9502
Gewalztes Gold	„	1·0152
Blankes Platin	„	1·0251

Man erkennt aus der Tabelle die besprochenen grossen Unterschiede in der Depolarisationswirkung des Chinhydrons an verschiedenem Elektrodenmateriale. Bei kathodischer wie anodischer Polarisation ordnen sich die Metalle in dieser Hinsicht in der gleichen Reihenfolge.

Die Metalle Silber, Kupfer und Nickel, die nicht indifferent sind, können natürlich nicht im gleichen Sinne in den Vergleich bezogen werden.

Die hauptsächlichsten

Ergebnisse

der vorliegenden Arbeit waren die folgenden:

1. An verschiedenen Metallelektroden, hauptsächlich Gold, Platin, Silber, Eisen, Nickel, wurde die Depolarisation durch Nitrobenzol, *p*-Nitrophenol, Hypochlorit und Chinhydron gemessen. Sie war im allgemeinen am stärksten am Golde, am schwächsten am Nickel, dem unedelsten der untersuchten Metalle. Der Einfluss des Elektrodenmaterials auf den Reduktionsvorgang trat bei den einzelnen Depolarisatoren verschieden stark in Erscheinung.

2. Ein eigenartiger Einfluss der Vergangenheit der Elektroden auf ihre Polarisierbarkeit wurde aufgefunden. Durch anhaltende kathodische Polarisation der Elektrode kann diese „aktiver" gemacht, d. h. ihre Polarisierbarkeit vermindert werden. Diese Aktivität ist instabiler Natur.

3 0112 061727308

schwindet allmählich bei starker Minderung des Stromes, oft plötzlich bei Unterbrechung desselben.

3. Die Strompotentialkurven (resp. Konzentrationspotentialkurven) verlaufen sehr regelmässig und einer einfachen logarithmischen Funktion folgend hauptsächlich an solchen Elektroden, an denen die Depolarisationsfähigkeit relativ hoch ist. Im Gegensatze hierzu ist an andern Elektroden gleichzeitig die Depolarisation eine geringere und der Kurvenverlauf ein unregelmässigerer. Letztere Elektroden sind einer Aktivierung durch vorherige Polarisation in hohem Masse zugänglich. Diese strebt ihre Depolarisationsfähigkeit, wie ihren Kurvenverlauf denen der erstern Elektroden zu nähern.

4. Die hemmenden und beschleunigenden Einflüsse des Elektrodenmaterials (und der Vergangenheit der Elektroden) lassen sich auf zwei unterschiedene Wirkungen zurückführen, denn sie können den Kurvenverlauf in zweierlei Weise ändern: durch parallele Verschiebung und durch Krümmungsänderung der Kurve. Mathematisch waren diese als Änderungen zweier Konstanten von Funktionen fassbar, die sich aus den Kurven rechnen liessen. Theoretisch wurden sie als Änderung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und Änderung eines besondern Arbeitsaufwandes anderer Art unterschieden.

5. Die genannten beiden Einflüsse des Elektrodenmaterials treten teils gleichzeitig im gleichen Sinne auf (z. B. Gold in saurer Nitrobenzollösung), teils können sie auch gleichzeitig im entgegengesetzten Sinne wirksam werden (z. B. Eisen in alkalischer Nitrobenzollösung); es kann der eine oder andere Einfluss bedeutend überwiegen.

Gold, besonders Elektrolytgold, vermindert als Elektrodenmaterial im Vergleiche zu Platin bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung und bei der umkehrbaren Reduktion, resp. Oxydation des Chinhydrons die Polarisierbarkeit in hohem Masse. Diese Wirkung besitzt vorwiegend den Charakter einer katalytischen Beschleunigung. Im letztern Falle kennzeichnet diesen die gleichartige Änderung der kathodischen und anodischen Polarisierbarkeit bei unverändertem Gleichgewichtspotential.

Karlsruhe,
Chemisch-technisches Institut der technischen Hochschule,
Herbst 1902.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.